

**DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON
ACTINIDEN(V)- UND (VI)-VERBINDUNGEN**

Gert-Dieter Werner

München 1982

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gert-Dieter Werner
aus
Hirben

München 1982



1. Berichterstatter: Professor Dr.F.Wetzel
2. Berichterstatter: Professor Dr.A.Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 17.5.1982

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr.F.Weigel

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München ermöglicht. Für seine wertvolle Anleitung, seine persönliche Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft möchte ich mich aufrichtig bedanken.

Allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für ihre Unterstützung bei der Bewältigung praktischer und theoretischer Probleme, ganz besonders aber Herrn Dr.Reinhard Marquart.

Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Chem. Doris Lawaldt für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Americium-Chemie.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich

Herrn Prof.Dr.G.M.Kalvius,

Frau Dr.L.Kalvius

und Herrn Dr.W.Potzel

für die Durchführung und Auswertung der Mößbauermessungen am Physik-Department der Technischen Universität in Garching.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank

Herrn Prof.Dr.Jagodzinski,

der es mir ermöglichte, einen Teil meiner Arbeit am Institut für Kristallographie der Universität München durchzuführen und den Herren Dr.Steurer und Dr.C.Kalus für die Durchführung der Messungen am AED, sowie für die vielen wertvollen Diskussionen bei der Auswertung.

Herrn Dr.Becker danke ich für seine Hilfe am Rechner, Herrn Glasbläsermeister A.Ochs für die Herstellung der Quarzglasgeräte.

Darüberhinaus danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Herstellung der Stammlösungen	2
2.1.	Neptunium-237	2
2.2.	Plutonium-239	2
2.3.	Americium-241	5
2.3.1.	Aufarbeitung von Nd-haltigem Am-241	5
2.3.2.	Alkem-Stammlösung	8
3.	Darstellungsmethoden	9
3.1.	Manipulation der radioaktiven Präparate	9
3.2.	Darstellung aus wässriger Lösung	9
4.	Untersuchungsmethoden	12
4.1.	Chemische Verfahren	12
4.2.	Physikalische Verfahren	12
4.2.1.	Optische Absorptionsspektroskopie	12
4.2.2.	Röntgenographische Methoden für Pulver	13
4.2.3.	Methoden für Einkristalle	15
4.2.4.	Mössbauermessungen	21
4.2.4.1.	Grundlagen	21
4.2.4.2.	Apparatives	23
4.2.4.3.	Meßmethode	27
5.	Actinyl(VI)-Hydroxid-Hydrate	35
5.1.	Allgemeines	35
5.2.	Darstellung	36
5.2.1.	$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
5.2.2.	$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
5.2.3.	Versuche zur Darstellung von " $\text{AmO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "	39
5.3.	Chemische Untersuchungsmethoden	39
5.4.	Physikalische Untersuchungsmethoden	41
5.4.1.	Absorptionsspektroskopie	41
5.4.2.	Röntgenpulveruntersuchungen	47
5.4.3.	Mössbaueruntersuchungen an $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52

6.	Alkaliamericyl-(V)-Carbonatokomplexe	57
6.1.	Oxidation von Am(III)	57
6.1.1.	Allgemeines	57
6.1.2.	Prinzipielle Oxidationsmöglichkeiten	57
6.1.3.	Eigene Oxidationsversuche	60
6.1.4.	Stabilität von Am(V) und Am(VI)	62
6.2.	Darstellung von $M_{2x+1}AmO_2(CO_3)_{x+1}$ mit $M = NH_4^+, Rb^+, Cs^+$	64
6.2.1.	$NH_4AmO_2CO_3$	64
6.2.2.	$RbAmO_2CO_3$	65
6.2.3.	$CsAmO_2CO_3$	65
6.3.	Untersuchungen	67
6.3.1.	Absorptionsspektroskopie	67
6.3.2.	Röntgenpulveruntersuchungen	69
7.	Alkalineptunyl(V)- und (VI)-Carbonatokomplexe	73
7.1.	Darstellung von $MNpO_2CO_3$, mit $M = NH_4^+, Rb^+$ und Cs^+	73
7.2.	Untersuchungen	73
7.2.1.	Absorptionsspektroskopie	73
7.2.2.	Röntgenpulveruntersuchungen	74
7.3.	Darstellung von $(NH_4)_4NpO_2(CO_3)_3$	80
7.4.	Untersuchung	80
7.4.1.	Absorptionsspektroskopie	80
7.4.2.	Röntgenpulveruntersuchung	80
8.	Alkalitetrachlorodioxo-Actinate(VI)	83
8.1.	Darstellung von $M_2AnO_2Cl_4$ mit $M = Rb^+, Cs^+$ $An = Np^{6+}, Pu^{6+}$	83
8.2.	Darstellung von $M_2AmO_2Cl_4$ mit $M = Rb^+, Cs^+$	83
8.3.	Kristallzüchtung	85
8.4.	Chemische Untersuchung	86
8.5.	Physikalische Untersuchungen	88
8.5.1.	Absorptionsspektroskopie	88
8.5.2.	Kristallspektren	91
8.5.3.	Röntgenpulveruntersuchungen	93
8.5.4.	Röntgenkristalluntersuchungen	104
8.5.5.	Mößbaueruntersuchungen an $Cs_2NpO_2Cl_4$	121
9.	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	126
10.	Literaturverzeichnis	133

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Komplexsalze vom Typ $\text{Cs}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_4$, mit $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Am}$ sind zwar dargestellt, aber noch nicht näher charakterisiert worden(1)(2)(3)(4)(6). Die einzige Ausnahme bildet die Verbindung $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, dessen Struktur bereits von Hall, Rae und Waters (5) 1965 aufgeklärt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Alkaliactinyl(VI)-chloride des Typs $\text{M}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_4$ mit $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$ und $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ dargestellt und genauer untersucht werden. Festkörperuntersuchungen dieser Verbindungen sollten einen Beitrag zu der noch relativ unerforschten Kristallchemie der VI-wertigen Actiniden liefern. In diesem Zusammenhang war vor allem die Darstellung der Verbindungen in Form von geeigneten Kristallen und deren röntgenographischen Strukturbestimmungen von Interesse, um Aufschluß über die Veränderung der Bindungsabstände $\text{An} - \text{O}$, mit $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$ zu bekommen. Informationen über Bindungstyp der $\text{Np}-\text{O}$ Bindung und Oxidationsstufe des Actinidions sollten Untersuchungen der Kernresonanz von γ -Strahlung bringen.

2. HERSTELLUNG DER STAMMLÖSUNGEN

2.1. Neptunium-237

Als Ausgangsmaterial dienten 100 mg Np-237 in Form von NpO_2 der Firma Amersham-Buchler, England. Die Kosten betrugen 1980 bei diesem Isotop ca. 800 DM/100 mg.

Das olivgrüne, pulverförmige Dioxid konnte in einem Gemisch von konz. HNO_3 /konz. H_2SO_4 /konz. HF in einem Verhältnis 3/1/0.01 bei 100°C aufgelöst werden. Die dunkelgelbe Lösung wurde mit dest. H_2O verdünnt und mit Hydroxylamin-Hydrochlorid zum Np(IV) reduziert.

Die Fällung mit NH_3 -Gas ergab einen hellgrünen Niederschlag von $\text{Np}(\text{OH})_4$, der abzentrifugiert, mehrmals mit dest. H_2O gewaschen und mit 6n HCl aufgelöst wurde. Die insgesamt 25 ml der blaugrünen Np(IV)-Stammlösung hatten einen Gehalt von 100 mg bezogen auf Np.

Das Absorptionsspektrum dieser hellgrünen Lösung zeigt Abb.1a; zum Vergleich dazu Abb.1b ein Spektrum einer Np(IV)-Verbindung in HClO_4 (7)(8)(9).

Bei der Auswertung der Röntgenaufnahme (das Strichdiagramm des verwendeten NpO_2 ist in Abb.2 zu sehen)ergab sich, daß das IV-wertige NpO_2 (kubisch) mit V-wertigen Np_2O_5 (monoklin) verunreinigt war.

Die Vergleichsstrichdiagramme NpO_2 und Np_2O_5 in Abb.2 stammen von ASTM-Daten.

2.2. Plutonium-239 (12)

PuO_2 wurde in konz. HNO_3 aufgelöst. Die Stammlösung stellte ein dunkelgrünes Gemisch von Pu(IV)/(VI) in 8m HNO_3 dar, mit einem Pu-Gehalt von ca. 40 mg/ml.

Das Absorptionsspektrum dieser verdünnten Pu-Lösung ist den reinen Pu(IV)-und Pu(VI)-Spektren (10) in Abb.3 gegenübergestellt.

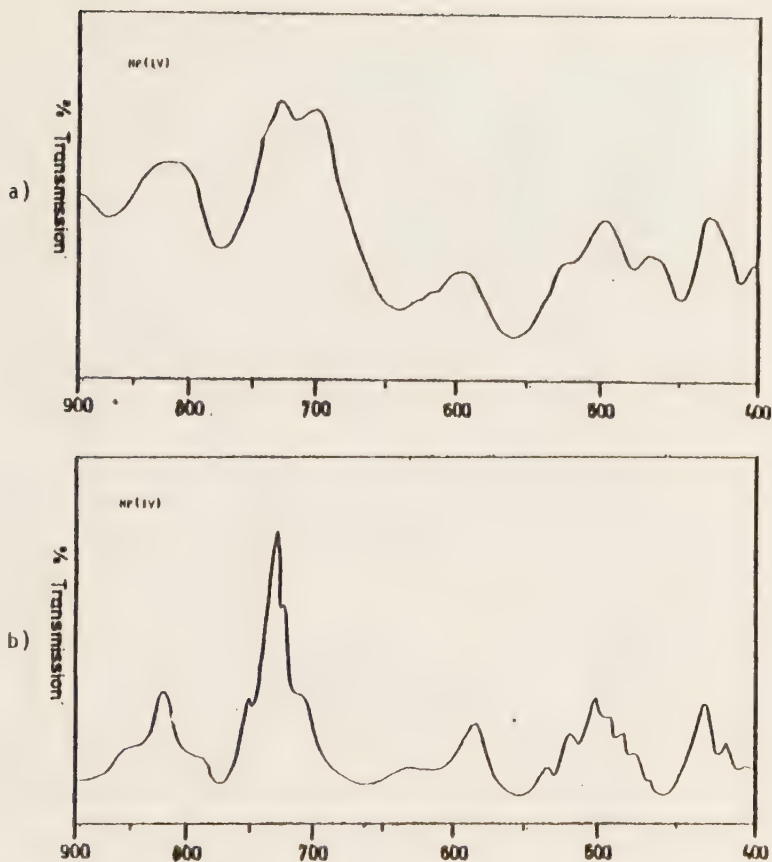


Abb.1 Absorptionsspektren: hellgrüne Np(IV) in 1m HClO₄ (1a), Np(IV)-Vergleichsspektrum (1b) (7).

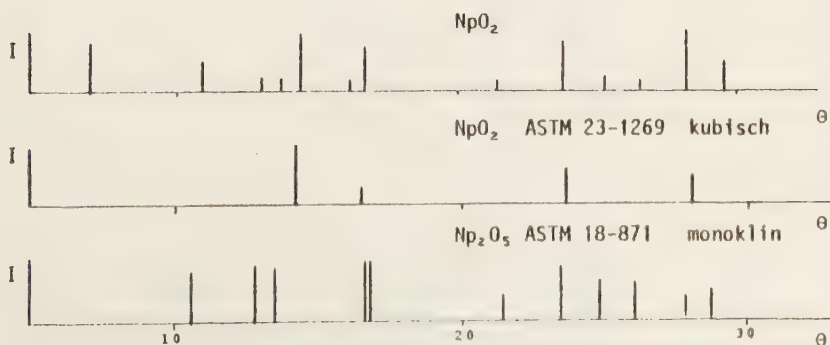


Abb.2 Strichdiagramme von Np-Oxiden

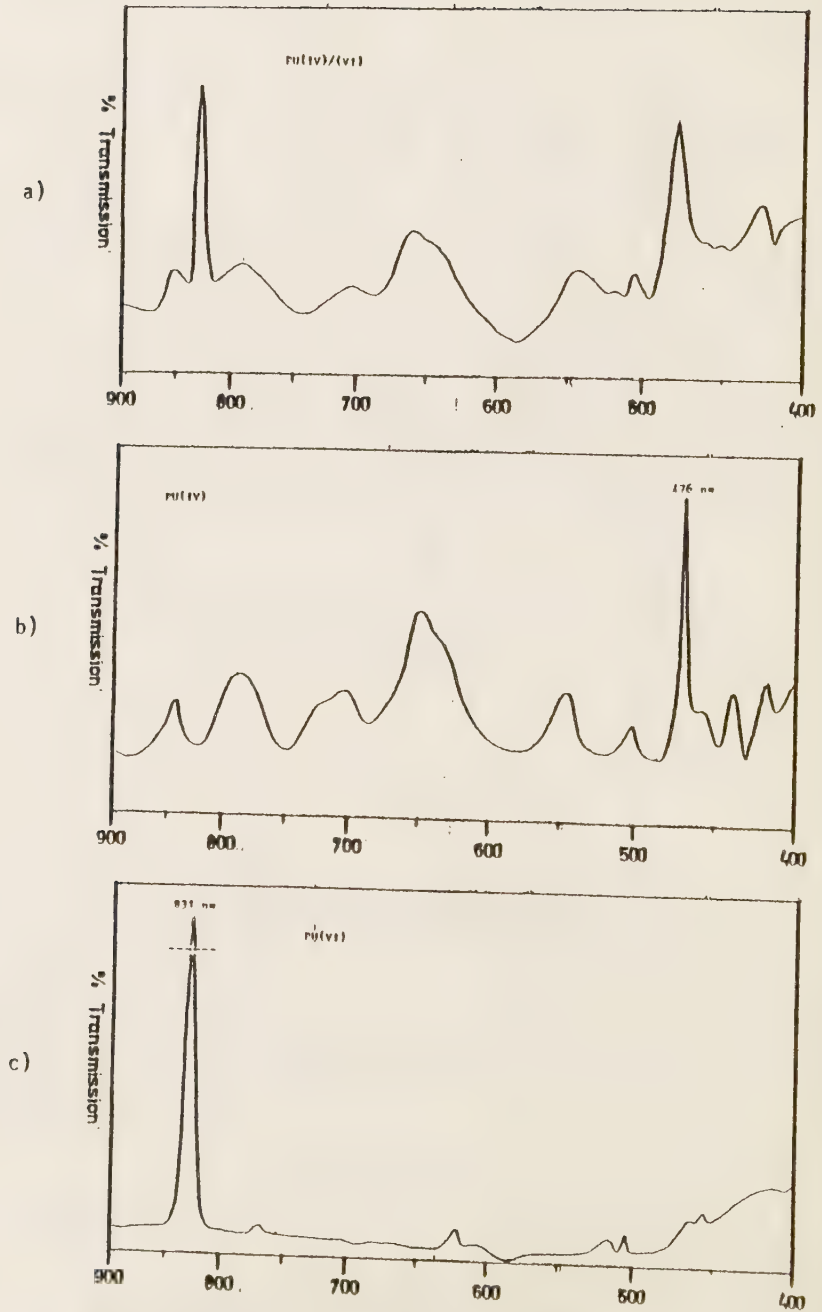


Abb.3 Absorptionsspektren der Pu-Stammlösung (3a), von Pu(IV) - (3b) und Pu(VI) -Lösungen in 1m HClO_4 (10)

2.3. Americium-241 (64)

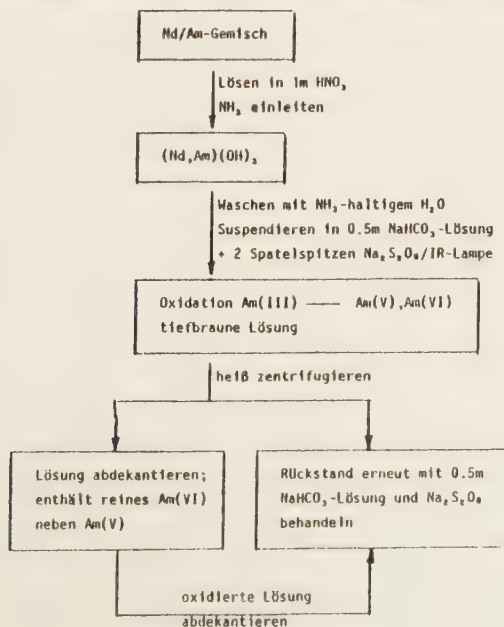
Americium gehört zu der Gruppe der synthetischen radioaktiven Elemente. Die wichtigsten Isotope sind Am-241 mit einer Halbwertszeit von 433 a und Am-243, das eine Halbwertszeit von 7400 a besitzt. Am-241 verfügt über eine im Vergleich zu Np-237 und Pu-239 hohe spezifische Aktivität von $3.46 \cdot 10^{-3}$ Ci/mg (Np-237: $7.12 \cdot 10^{-7}$ Ci/mg und Pu-239: $6.19 \cdot 10^{-5}$ Ci/mg). Neben der Aussendung von α -Teilchen mit Energien von 5.49 MeV (85%) und 5.44 MeV (13%) emittiert Am-241 auch γ -Strahlung, die eine Energie von 0.06 MeV besitzt. Sämtliche präparative Arbeiten an diesem Nuklid mußten daher aus Sicherheitsgründen in einer bleiverkleideten Glovebox ausgeführt werden.

2.3.1. Aufarbeitung von Nd-haltigem Am-241 (14)

Als Ausgangsmaterial diente ein stark verunreinigtes Präparat, das etwa 42 mg Am-241 enthielt. Dieses Americium war mit größeren Mengen an Neodym und Eisen verunreinigt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgte in folgenden Teilschritten:

- a) Abtrennung des Nd durch Oxidation von Am(III) zu löslichem Am(VI). Trennung von dem unlöslichen Nd(III).
- b) Reinigung des vom Nd befreiten Am auf einer Kationenaustauschersäule.

Die Nd/Am-Trennung verdeutlicht folgendes Schema (13)(68):



Das Prinzip dieser Abtrennung des Lanthanidenelementes vom Actinid Americium beruht im wesentlichen auf der Tatsache, daß Americium, aber nicht Neodym aufoxidiert werden kann.

Am(VI) bildet dabei einen löslichen und stabilen Carbonatokomplex, der sich in dieser Form leicht vom suspendierten Nd(OH)_3 abtrennen läßt. Die Trennung erfolgte portionsweise, da bei Verarbeitung der gesamten Lösung eine zu hohe Strahlenbelastung aufgetreten wäre.

Anhand der Absorptionsspektren konnten die Teilschritte der Trennung verfolgt werden:

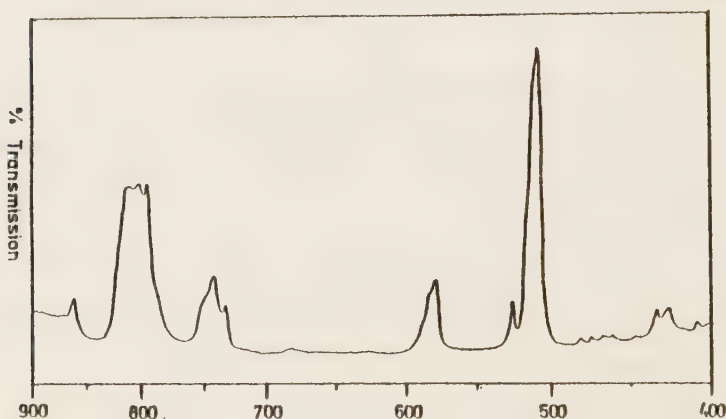


Abb. 4 Am(III)/Nd(III) -Gemisch vor der Trennung

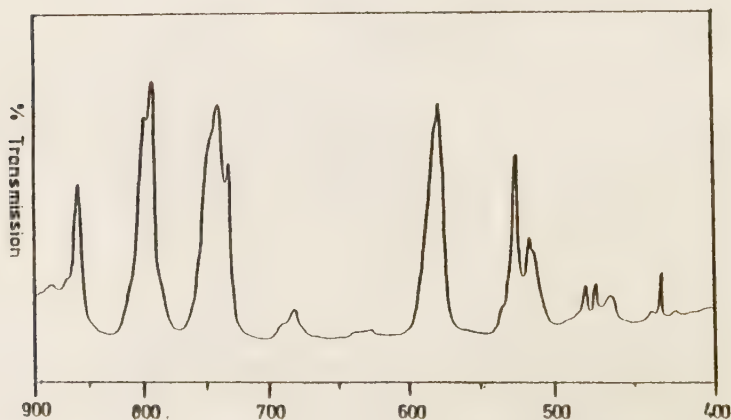


Abb. 5 Reines Nd(III) -Vergleichsspektrum

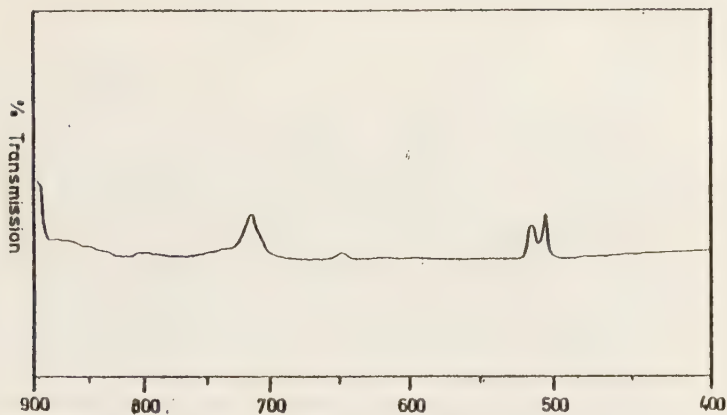


Abb. 6 Tiefbraune Lösung mit Am(V) und Am(VI)

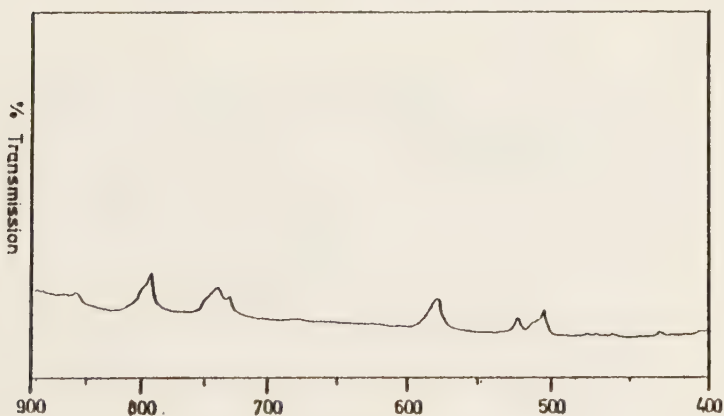


Abb. 7 Anreicherung des Nd nach der Trennung

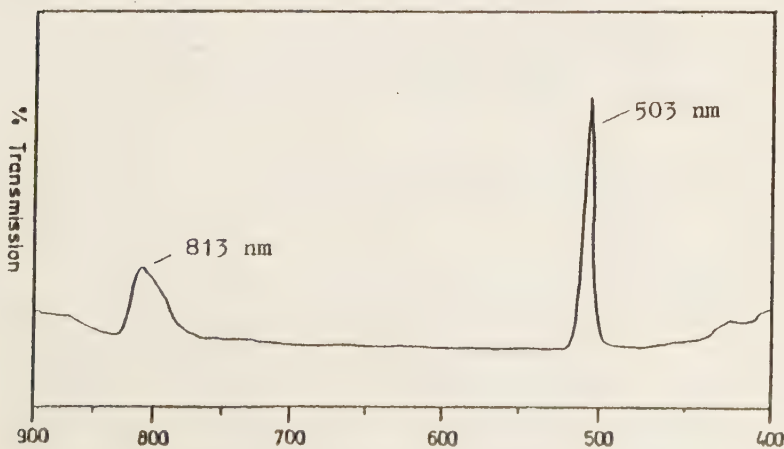


Abb. 8 Reines Am(III) nach Trennung und Reduktion

Die gesammelten, Nd-freien Lösungen des Americiums wurden mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ reduziert und das Fe^{2+} zu Fe^{3+} autoxydiert. Diese Lösung wurde nun auf eine mit 8m HCl vorbehandelte Dowex 1 Säule (Länge = 20 cm, $\varnothing$ = 1.5 cm) gegeben. Das Säulenvolumen betrug 2.7 ml.

Beim Durchlaufen der verunreinigten Am(III) -Lösung wird das Eisen, das in 8m HCl als FeCl_4^{3-} vorliegt, durch Anionenaustausch auf der Säule festgehalten. Am^{3+} läuft als Kation unverändert durch die Säule. Nach dem Durchlauf der Hauptfraktion wurde mit 4 ml 8m HCl nachgespült. Die rosafarbene, neodym- und eisenfreie Americium-Lösung wurde unter der IR-Lampe eingengt und anschließend das Am(OH)_3 mit NH_3 gefällt. Das gereinigte Am(OH)_3 wurde zur Aufbewahrung in den Tresor gebracht.

2.3.2. Alkem-Stammlösung

Von der Firma Alkem, Hanau wurden 179 mg reines AmO_2 zur Verfügung gestellt. Der Einfachheit halber wurde für die Stammlösung das neue Americium herangezogen, da bei der aufgearbeiteten Lösung eine exakte Gehaltsbestimmung noch ausstand.

Auf einer Präzisionswaage wurden 68.0 mg AmO_2 abgewogen und in HCl konz. aufgelöst. Anschließend wurde mit Ammoniak Am(OH)_3 ausgefällt und dieses nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligem Waschen in 1 ml HNO_3 konz. aufgenommen.

Die auf diese Weise hergestellte salpetersaure Lösung wurde dann in einem Meßkölbchen auf 10 ml aufgefüllt. Der Gehalt dieser Stammlösung betrug 6.8 mg AmO_2 /ml oder 6.0 mg Am /ml.

Das Spektrum der Stammlösung in 2n HCl zeigt Abb.8.

3. DARSTELLUNGSMETHODEN

3.1. Manipulation der radioaktiven Präparate

In der vorliegenden Arbeit wurden die Isotope Np-237, Pu-239 und Am-241 verwendet. Die Radioaktivität dieser α -Strahler machte es erforderlich, sämtliche Präparationen in geschlossenen Handschuhkästen (Standard Berkeley Gloveboxen) vorzunehmen. Die Wassergehaltsbestimmungen konnten in einer Inertgasglovebox ausgeführt werden (51). Stark strahlende Lösungen, wie die Stammlösung mit ca. 60 mg Am-241 wurden in einem besonders abgesicherten Pb-Gefäß aufbewahrt. Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung wichtiger Daten der verwendeten Isotope (11)(42).

3.2. Darstellung aus wässriger Lösung (42)(43)

Die Elemente Np, Pu und Am treten in den folgenden fünf Oxidationsstufen auf: III, IV, V, VI und VII. In wässriger Lösung und in Abwesenheit von Komplexbildnern erscheinen alle Ionen in hydratisierter Form. Die V- und VI-wertigen Ionen sind an Sauerstoff gebunden, einfach bzw. doppelt geladen und werden als "yl"-Ionen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} mit An = Np, Pu und Am formuliert.

Alle Angaben über die An-O Bindungsabstände, Symmetrie und Linearität der AnO_2^{2+} -Ionen beruhen auf Vermutungen, da einzig und allein bisher die UO_2^{2+} -Gruppierung hinsichtlich dieser Gesichtspunkte eingehender untersucht worden ist. Ebenso ist über das chemische Verhalten, wie Hydrolyse, Komplexbildungstendenz etc. wenig Systematisches bekannt. Deshalb war es in der vorliegenden Arbeit erforderlich, die optimalen Parameter wie pH, Temperatur, Konzentration usw. bei der Darstellung der V- und VI-wertigen Verbindungen durch eigene Vorversuche herauszufinden (vergl. Kap. 6.1.).

Das chemische Verhalten der dargestellten Verbindungen wird soweit dies bei der Bearbeitung von Interesse war, in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

Gemäß der Regel, daß bei den Transuranelementen die Stabilität der höheren Oxidationsstufen mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, sind die stabilsten Wertigkeiten: Np(V), Pu(IV) und Am(III).

Die Stabilität der VI-wertigen Ionen in der homologen Reihe der Transurane weicht wesentlich davon ab, da NpO_2^{2+} instabiler als PuO_2^{2+} ist.

Tabelle 1 Zusammenstellung der in der Arbeit verwendeten Transuranelemente und deren Eigenschaften (11)(42)

Nuklid	Masse	OZ	$\tau_{1/2}$	Zerfall	Energie (MeV)	Synthese	spezifische Aktivität *	
							Zerf./Min·mg	Ci/mg
Np	237	93	$2.14 \cdot 10^6$ a	α	4.786 (42%)	$238\text{U}(n,2n)$	$1.57 \cdot 10^5$	$7.12 \cdot 10^{-7}$
					4.769 (28%)	$235\text{U}(n,\gamma)^2$		
					4.764 (5%)			
					4.661 (5%)			
					4.636 (6%)			
Pu	239	94	24 400 a	α	5.157 (73%)	$238\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{Np}$	$1.36 \cdot 10^3$	$6.19 \cdot 10^{-5}$
					5.144 (15%)	$239\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} 239\text{Pu}$		
					5.105 (12%)			
Am	241	95	433 a	α	5.486 (86%)	$241\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} 241\text{Am}$	$7.19 \cdot 10^3$	$3.46 \cdot 10^{-3}$
				γ	5.443 (12%)			
					0.060 (35%)			

* spezifische Aktivität = $\frac{0.69315}{t_{1/2} \text{ (Min)}} \cdot \frac{10^{-3} \cdot 6.0225 \cdot 10^{23}}{\text{Massenzahl}}$ (Zerfälle/Min mg)

Einen Vergleich der Oxidationspotentiale der wichtigsten Ionenpaare verdeutlicht Tabelle 2 (43).

Tabelle 2 Redoxpotentiale von Neptunium, Plutonium und Americium (43)

Actinid (An)	Redoxpotentiale (in Volt bei 25°C) folgender Oxidationsstufen		
	$\text{AnO}_2^{2+}/\text{An}^{4+}$	$\text{AnO}_2^{+}/\text{An}^{3+}$	$\text{AnO}_2^{\circ}/\text{An}^{3+}$
Np	-0.94		
Pu	-1.04		
Am		-1.69	-1.74

4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4.1. Chemische Verfahren

Analyse

Für die quantitative Analyse der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ wurden gravimetrische Methoden herangezogen. Zusätzlich war es möglich, Neptunium im Low Geometry Counter (11) zu bestimmen.

Bei der Gravimetrie wurden 10 mg der zu untersuchenden Substanz in verd. HCl aufgelöst, das sechswertige Np-Ion mit NaNO_2 zum Np(IV) reduziert, als Oxalat gefällt, bei 1000°C zum NpO_2 verglüht und gewogen. Die Röntgenaufnahmen der Wägeform wurden zur Kontrolle mit den entsprechenden ASTM-Daten verglichen. Das Caesium wurde als $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6\text{Cl}^-$ als AgCl gefällt, getrocknet und gewogen. Eine exakte Analyse des Plutoniums war schwieriger, da der Gehalt der Stammlösung Pu(IV)/(VI) nicht genau bekannt war. Eine Low Geometry Bestimmung schied aus, da ein schwer zu bestimmendes Isotopengemisch aus Pu-238/239/240/241 vorlag. Die gravimetrische Analyse der wägefähigen Form PuO_2 beinhaltet einen größeren Fehler als die NpO_2 -Bestimmung, da das beim Verglühen des Pu-Oxalates entstehende PuO_2 in der Röntgenaufnahme mehr Linien als die vergleichbare ASTM-Aufnahme enthielt.

4.2. Physikalische Verfahren

4.2.1. Optische Absorptionsspektroskopie

Die Actinidenionen besitzen scharfe Absorptionsbanden im nahen IR, im sichtbaren Bereich und im nahen UV. Elektronische Übergänge in den 4f- und 5f-Schalen sind dafür verantwortlich. Die Spektren der Actiniden können wesentlich mehr von Kristallfeld-Effekten beeinflusst werden als diejenigen der Lanthaniden, da die 5f-Elektronen weniger abgeschirmt sind als die 4f-Elektronen (45).

Die optischen Absorptionsspektren der Actiniden verschiedener Wertigkeiten (III-VI) wurden von mehreren Autoren vermessen (7)(8)(9)(10)(57) und konnten zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Für die Durchführung der Messungen wurde ein Beckman Absorptionsspektrometer verwendet, dessen Meßbereich sich von 250 - 850 nm er-

streckt. In Tabelle 3 findet sich eine Zusammenstellung wichtiger Absorptionslinien und der dazugehörigen Extinctionskoeffizienten.

Tabelle 3 Zusammenstellung wichtiger Absorptionsbanden und dazugehöriger Extinctionskoeffizienten verschiedenwertiger Actinidenionen λ in (nm) und ϵ in (l/mol·cm)

Wertigkeit	Neptunium λ/ϵ	Plutonium λ/ϵ	Americium λ/ϵ
III		603/ 35 560/ 36	812/ 69 <u>503/368</u>
IV	723/127	815/ 20 730/ 15 655/ 35 <u>475/ 81</u>	
V	617/ 22		719/ 62 514/ 45
VI	557/ 5 476/ 5	<u>830/555</u> 522/ 12 504/ 14 460/ 13	663/ 30 408/ 60

4.2.2. Röntgenographische Methoden für Pulver

Alle dargestellten Verbindungen (vergl. Tabelle 45 bzw. 46) wurden bei Raumtemperatur nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (15) untersucht. Die Proben wurden zu diesem Zweck innerhalb der Glovebox in Quarzkapillaren abgefüllt und eingeschmolzen. Der Durchmesser der Kapillaren reichte von 0.3-0.5 mm. Um ein sicheres Arbeiten zu gewährleisten, war es erforderlich, an die noch leeren Kapillaren Quarzfäden entsprechender Dicke nach einer speziellen Technik anzuschweißen. Die Substanzmengen erstreckten sich dabei vom Mikro- bis Milligrammbereich. Die Meßdaten können aus Tabelle 4 entnommen werden. Bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen wurde zur Indizierung und Verfeinerung vorhandener Gitterkonstanten das Programm PULVER verwendet (22). Zu Vergleichszwecken wurde θ gegen I in sog. Strichdiagrammen aufgetragen.

Tabelle 4 Meßdaten der röntgenographischen Pulveruntersuchungen

Gerät	Isodebyeflex 2002
Kamera	Fa. Seifert, Ø 57.4 mm
Strahlung	CuK _{α1,2}
Wellenlänge λ	1.54178 Å
Filter	Ni-Folie
Anodenstrom	30 mA
Beschleunigungs- spannung	40 kV
Kollimatoren	Ø 0.6 mm
Filmmaterial	Agfa Osray T4
Entwickler	Agfa g 150
Fixierbad	Agfa Fixierkonzentrat

4.2.3. Röntgenographische Methoden für Einkristalle

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen

Für die Strukturuntersuchungen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ wurde mit Hilfe eines Operationsmikroskopes geeignete Kriställchen herausgesucht. Der Durchmesser der hell- bzw. dunkelgelben Nadeln betrug etwa 0.1 mm, die Länge ca. 2-3 mm. Abb. in Kap.8.5.4. zeigt den Habitus der Np-Verbindung.

Die größeren, weniger gut ausgebildeten Exemplare wurden zermörsert und zum einen quantitativ chemisch analysiert (Kap.8.4.), zum anderen anhand von Pulveraufnahmen untersucht (Kap.8.5.3.).

Die α -Aktivität von Np-237 ($1.53 \cdot 10^4$ Zerfälle/Min. μg) und Pu-239 ($1.36 \cdot 10^5$ Zerfälle/Min. μg) machte es erforderlich, die Kristalle für die weitergehenden Untersuchungen in Quarzkapillaren von etwa 0.2 - 0.3 mm Außendurchmesser einzuschließen. (16).

An einer Kamera der Firma Enraf Nonius wurden Drehkristall und Weissenbergaufnahmen (0. und 1. Schichtlinie) angefertigt. Verwendung fand dabei CuK_α -Strahlung (1.54178 Å, Ni-Filter) bei 35 kV und 40 mA.

Aus den Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen des Äquators und der 1.Schichtlinie wurden die Achsen und die systematischen Auslöschungen bestimmt. Zur Bestimmung der Intensität der Reflexe wurden die Kristalle beider Verbindungen auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) gemessen.

Intensitätsmessungen und Datenreduktion (17)

Die relativen Intensitäten wurden am AED CAD4 der Firma Enraf Nonius mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda=0.70926$ Å, Zr-Filter, 40 mA und 40 kV) bestimmt. Die Messung des integralen Reflexionsvermögens bestand außer der eigentlichen Reflexmessung aus zwei Untergrundmessungen, jeweils vor und nach einem Reflex. Im ersten Schritt der Messung suchte das AED einen Teil des reziproken Raumes nach einem festgelegten Programm nach Reflexen ab. Aus 25 gefundenen Reflexen bestimmte dann der angeschlossene Rechner PDP 8 im zweiten Schritt die kleinste primitive reziproke Elementarzelle. Danach erfolgte die Festlegung der Miller'schen Indizes für die aufgefundenen Reflexe und die Berechnung vorläufiger Gitterkonstanten, die schließlich im dritten Schritt durch

genauere Bestimmung der Reflexschwerpunkte verfeinert wurden. Daraus ergab sich die endgültige Orientierungsmatrix sowie die endgültigen Gitterkonstanten. Nachdem die Messung von insgesamt 2713 Reflexen bei der Np-Verbindung und 1100 Reflexen bei dem Pu-Komplex abgeschlossen war, konnte eine Datenreduktion durchgeführt werden. Die Standardabweichung der beobachteten Strukturfaktoren wurde mit dem Lorentz-Polarisationsfaktor korrigiert. Das Ergebnis der Datenreduktion ist ein Datensatz bestehend aus h, k, l , $|F_{rel}|$ und σ_F^{*1} . Die Reflexe der reduzierten Datensätze wurden noch nach einem Programm sortiert und auf eine binäre HKLF-Datei geschrieben.

Als Referenzreflexe dienten bei der Np-Verbindung die Interferenz (620) und bei der Pu-Verbindung der Reflex (310), deren Intensität jeweils nach 25 Reflexen gemessen wurde.

Die Intensität des Röntgenstrahls wird beim Durchgang durch den Kristall geschwächt. Hierfür gilt allgemein (18):

$$I_{\text{beob}} = I_0 e^{-\mu t}$$

wobei t = Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall (cm) und μ = linearer Schwächungskoeffizient (cm^{-1}). μ läßt sich aus den einzelnen Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ der beteiligten Atome und deren Dichte ρ_{verb} berechnen.

$$\mu_{\text{Verb}} = \rho_{\text{Verb}} \{ p_A (\mu/\rho)_A + p_B (\mu/\rho)_B + \dots \}$$

wobei p_A, p_B die Gewichtsanteile der Atome A, B darstellen

Die einzelnen Massenschwächungskoeffizienten der Atome sind in den International Tables Vol.III aufgeführt (19).

Für die Strukturberechnung ist nicht die Intensität I , sondern die Strukturamplitude $|F|$ richtig. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Strukturamplitude wird durch die Gleichung

$$I_{hkl} = K^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot L \cdot A$$

wobei K^2 = Skalierungsfaktor und A = Absorptionsfaktor ist, beschrieben. Die experimentell bestimmten Intensitäten müssen daher zur Ermittlung von $|F|$ durch den Lorenz- und Polarisationsfaktor korrigiert werden.

*1 wobei $\sigma_F = \sqrt{I}$, I = Impulsrate

Bestimmung der Raumgruppe und Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Zur Prüfung der gemessenen Reflexe auf allgemeine und spezielle Auslöschungsgesetze diente das Programm "HKL-Statistik" (25).

Damit war es möglich eine relativ große Anzahl von Reflexen (2713 bzw. 1100) nach bestimmten Auslöschungsregeln zu überprüfen.

Tabelle 5 bringt eine Aufstellung der 13 Raumgruppen des monoklinen Kristallsystems und deren Zugehörigkeit zu den Kristallklassen.

Tabelle 5 13 Raumgruppen des monoklinen Kristallsystems (20)

Kristall- system klasse		Raumgruppen						
Monoklin	2	P2	P2 ₁	C2				
	m	Pm	Pc	Cm	Cc			
	2/m	P2/m	P2 ₁ /m	C2/m	P2/c	P2 ₁ /c	C2/c	

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle N wurde nach folgender Gleichung berechnet (20):

$$N = \frac{\rho_{\text{Verb}} \cdot V_{\text{EZ}} \cdot N_L}{M_{\text{Verb}}}$$

wobei ρ_{Verb} = Dichte der Substanz in g/cm³, V_{EZ} = Volumen der Elementarzelle mit $V_{\text{monoklin}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$, $N_L = 6.022 \cdot 10^{23}$ und M_{Verb} = Molekulargewicht der Verbindung in g.

Patterson-, Fouriersynthese und Verfeinerung der Lageparameter (18)(20)(21)(23)

Durch die Berechnung einer vollständigen drei-dimensionalen Patterson-Synthese konnten die Atomlagen vor allem der schweren Atome Np und Pu in der Elementarzelle ermittelt werden. Da die Gewichte der Pattersonmaxima proportional dem Produkt der Ordnungszahlen der beiden Atome an den beiden Enden des Abstandsvektors sind, lassen sich diese Maxima relativ leicht lokalisieren.

Die Pattersonreihe

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

gleichl. der entsprechenden Fourier-Reihe σ_{xyz}

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

mit dem einzigen Unterschied, daß die Pattersonreihe mit dem Koeffizienten $|F_{hkl}|^2$ direkt aus den Meßdaten berechnet werden kann. Dies gilt weil $|F_{hkl}|^2 \sim I$, wobei I = gemessene Intensität ist. Da nur die Beträge $|F_{hkl}|$ der Messung zugänglich sind, kann man die Fourierreihe wegen des Phasenproblems zwar zunächst nicht direkt berechnen, man kann aber modifizierte Fourierreihen, sogenannte Pattersonreihen berechnen, die zwar nicht die gesuchte Elektronendichtefunktion $\sigma(xyz)$ liefern, jedoch über die Lagen der schweren Atome in der Elementarzelle Aufschluß geben.

Für eine Fourieranalyse ist es allerdings eine wichtige Voraussetzung, daß die Strukturfaktoren F_{hkl} und der Phasenwinkel α'_{hkl} bekannt sind. Der Strukturfaktor ist gegeben durch die Beziehung:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha'_{hkl}} \\ &= |F_{hkl}| \cdot e^{2\pi i\alpha'_{hkl}} \\ &= \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \end{aligned}$$

wobei f_j = Atomformfaktor (19). Während die Strukturamplituden $|F_{hkl}|$ aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden können, lassen sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor F_{hkl} im allgemeinen nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen.

Zur Kontrolle wurden auch Differenzfouriersynthesen mit $F_{hkl}(\text{ber}) - F_{hkl}(\text{beob})$ als Koeffizienten berechnet.

Eine weitere Verfeinerung der Parameter erfolgte über die Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten F-Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (23).

Temperaturfaktoren

Die Atome führen infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Durch die thermische Schwingung entstehen zusätzliche Phasendifferenzen zwischen den gestreuten Wellen. Als Folge davon wird die Intensität der gestreuten Strahlung vermindert. Für genauere Berechnungen muß daher ein Temperaturfaktor berücksichtigt werden. Man unterscheidet isotrope Temperaturfaktoren, bei denen man davon

ausgeht, daß die Atome in jede Raumrichtung gleich stark schwingen und anisotrope Temperaturfaktoren, die ein Ellipsoid beschreiben. Der isotrope Temperaturfaktor γ_{iso} ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

wobei B sich mit der mittleren Auslenkung $\bar{u}$ des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene durch folgende Beziehung in Verbindung setzen läßt:

$$B = 8\pi^2 \cdot \bar{u}^2$$

Der anisotrope Temperaturfaktor γ_{aniso} ist folgendermaßen definiert:

$$\gamma_{aniso} = \exp \{ -2\pi^2 (u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^{*}b^{*} + 2u_{13}hla^{*}c^{*} + 2u_{23}klb^{*}c^{*}) \}$$

Das verwendete Programm (23) gestattete eine Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope, deren Koeffizienten individuell verfeinert werden konnten.

Richtigkeitsquotienten

Als Maß für die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren dient der konventionelle Richtigkeitsquotient R

$$R = \frac{\sum |F_{beob} - F_{ber}|}{\sum |F_{beob}|}$$

Tabelle 6 Rechenprogramme

Programm	Eingabe	Ausgabe
PIVLVER (22)	$2\theta_{\text{obs}}$ Gitterkonstanten	$2\theta_{\text{calc}}$, hkl verf. Gitterkonstanten
SHELX76 (23)	$hkl, F_{\text{obs}} , \sigma F_{\text{obs}} $	R-Wert Patterson-Analyse Fourier-Analyse Atomkoordinaten
ORTEP (24)	Atomkoordinaten Symmetrie	Zeichnung Elementarzelle
HKL-Statistik (25)	hkl_{obs}	nach Auslöschungen sortierte hkl-Werte
PDPRSX (26)	$hkl, F_{\text{obs}} , \sigma F_{\text{obs}} $	erzeugen einer Datei

4.2.4. MUSSBAUERMESSUNGEN

4.2.4.1. Grundlagen

1958 entdeckte R.L.Mößbauer ein physikalisches Phänomen (27)(28) das als "rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen" bezeichnet werden kann. Dabei handelt es sich um eine Resonanzerscheinung, bei der Atomkerne (als Sender bzw. Empfänger) und rückstoßfrei emittierte und absorbierte γ -Quanten beteiligt sind.

Während die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen in der Anfangsphase nur für Kernphysik und Festkörperphysik entscheidende Impulse gab, erschienen im Jahre 1960 die ersten Publikationen über Beobachtungen des Mößbauereffektes in verschiedenen chemischen Systemen (30).

Mehrere Autoren konnten zeigen, daß Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Atomkern und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort entscheidend von den Valenzelektronen beeinflußt werden. Damit können Probleme der Bindungsverhältnisse und der Molekülsymmetrie in Festkörpern untersucht werden.

Der Vorgang der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

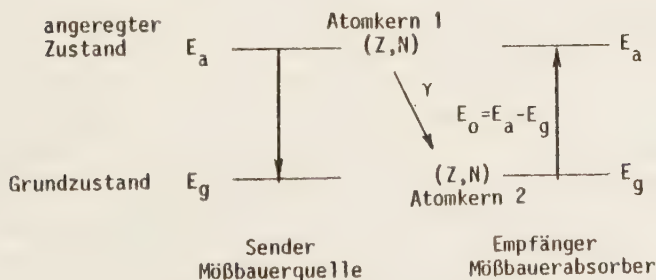


Abb. 9 Schematische Darstellung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Ein Atomkern 1 (Protonenzahl Z und Neutronenzahl N) befindet sich im angeregten Zustand E_a . Nach einer meßbaren mittleren Lebensdauer (bei Np-237 $6.3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$) fällt der Kern in den Grundzustand E_g zurück und sendet dabei die Energiedifferenz $E_a - E_g$ als γ -Quant aus. Die Energie dieses γ -Quants kann gänzlich absorbiert werden, wenn es auf einen Atomkern 2 trifft (Z und N wie bei 1), der sich im Grundzustand befindet.

Bedingung für den Resonanzvorgang ist, daß die Energie des transmittierten γ -Quants exakt der Energiedifferenz $E_a - E_g$ entspricht. Diese Bedingung ist aber nicht immer gegeben.

In der Mößbauer-Spektroskopie werden üblicherweise die Atomkerne, die γ -Quanten emittieren als Quelle, die die γ -Quanten absorbieren als Absorber bezeichnet. Atomkerne in Quelle und Absorber können sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden.

Obergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen unterliegen den Gesetzen der Statistik. Für die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Intensität I ergibt sich eine Verteilungskurve. Der Verlauf dieser Spektrallinie ergibt eine Lorentzform. Eine charakteristische Größe dieser Spektrallinie ist die Halbwertsbreite Γ . Sie ist durch die Heisenbergsche Unschärfe-Relation mit der mittleren Lebensdauer $\tau_{1/2}$ eines angeregten Zustandes verknüpft.

$$\Gamma \cdot \tau_{1/2} = \frac{h}{2\pi}$$

Die wichtigste Voraussetzung für die Resonanzabsorption von γ -Quanten bei Atomkernen ist die Ausschaltung des Rückstoßeffektes. Ein angeregter Atomkern, der sich in einem frei beweglichen Molekülverband befindet erfährt bei der Emission eines γ -Quants aus Gründen der Impulserhaltung einen Rückstoß. Die Folge ist, daß Emissions- und Absorptionslinie gegeneinander verschoben sind. Vergleicht man die Rückstoßenergie mit den Werten der natürlichen Linienbreite Γ_0 (für die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen im Bereich $10^{-5} - 10^{-9}$ cm), so stellt man fest, daß die Rückstoßenergie um Größenordnungen höher als die natürliche Linienbreite ist. Eine Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie ist damit nicht mehr gegeben und deshalb die Beobachtung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen in Gasen und Flüssigkeiten praktisch aussichtslos.

Die optische Resonanzfluoreszenz in Gasen und in Lösung ist dagegen experimentell nachweisbar, da bei den Elektronenübergängen in den äußeren Schalen unter Emission von sichtbarem Licht sowie bei Übergängen zwischen Schwingungszuständen in Molekülen wesentlich kleinere Rückstoßenergien als bei den Kernübergängen auftreten. Hier sind die Rückstoßenergie und die natürliche Linienbreite der Spektrallinie von gleicher Größenordnung, so daß Emissions- und Absorptionslinie sich überlappen können.

4.2.4.2. Apparatives

Die experimentelle Anordnung zur Beobachtung des Mößbauer-Effektes besteht im wesentlichen aus Quelle, Absorber, Detektor für γ -Strahlung, Kryostat und Geschwindigkeitsantrieb für die Quelle.

Abb.10 zeigt ein stark vereinfachtes Schema für den Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers.

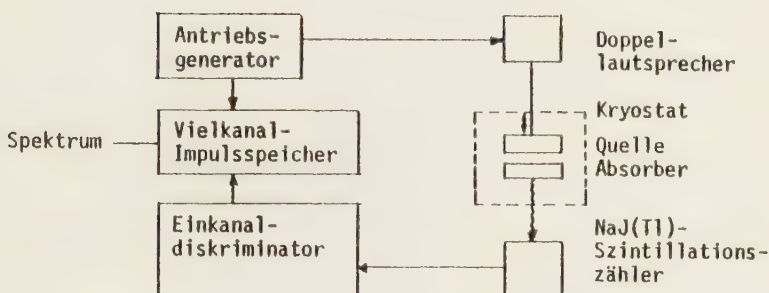


Abb.10 Schematischer Aufbau eines Mößbauerspektrometers

Antrieb

Die Quelle ist an einer schwingenden Achse eines elektromechanischen Vibrators befestigt. Der Geschwindigkeitsantrieb besteht aus zwei Lautsprechersystemen, deren Spulen durch eine starre Achse gekoppelt sind und die sich in den Luftspalten des Permanentmagnetsystems bewegen können. Die Bewegung des Doppellautsprechers wird durch einen Sinusgenerator angeregt. Die mit einem Einkanal diskriminator aus dem Gesamtspektrum des Absorbers ausgeblendeten γ -Impulse des 59.54 keV Niveaus von Np-237 werden dabei in einem Vielkanalanalysator gespeichert, sodaß jedem Kanal ein ganz bestimmtes Geschwindigkeitsintervall der Bewegung entspricht. Da im Verlauf einer Periode jede Momentangeschwindigkeit zweimal auftritt, wird auch das Mößbauer-Spektrum zweimal und zwar spiegelbildlich aufgezeichnet.

Als Detektor fand bei der Messung des Mößbauer-Effektes mit einer Am-241 Quelle ein NaJ(Tl) -Szintillator mit Photomultiplier Verwendung.

Kryostat

Bei der Messung des Mößbauer-Effektes an Np-237 Verbindungen war es wegen des Debye-Waller-Faktors erforderlich, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten. Dabei wurden sowohl Quelle als auch Absorber auf 4.2 K gekühlt. Für diese tiefe Temperatur fand ein Helium-Kryostat Verwendung, der eine Vertikalstrahlengeometrie besitzt.

In Abb.11 wird ein Querschnitt eines solchen Kryostaten gezeigt.

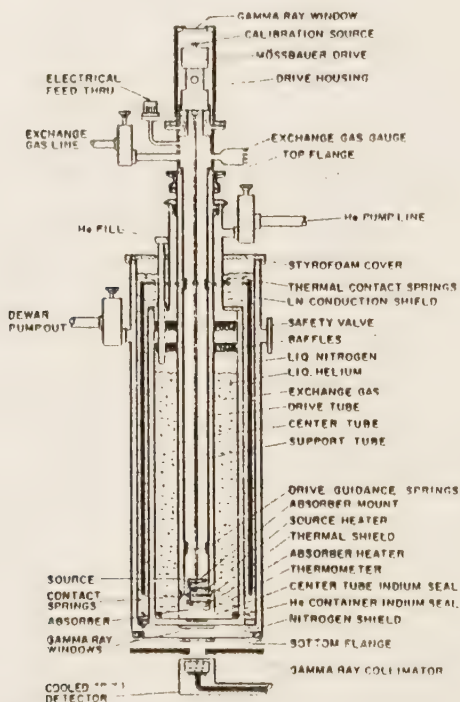


Abb.11 Helium-Kryostat mit Vertikalstrahlengeometrie für Mößbauerexperimente (32)

Quelle

Für die Mößbauer-Messungen an Np-237 standen zwei verschieden starke Am-241 Quellen mit 300 mCi und 52 mCi zur Verfügung. Beide bestanden aus einer Am-Metallschicht, die auf eine Ta-Folie aufgedampft war. Das γ -Spektrum dieser Quellen enthielt bis auf einen schwachen Untergrund nur die 59.54 keV-Linie (33).

Präparation des Absorbers

Im Gegensatz zur Quelle besteht die Absorbersubstanz aus pulverförmigen Material. Für die Messungen war es deshalb erforderlich, die verwendeten α -aktiven Np-237 Verbindungen in ein Gefäß einzuschließen, das folgende Bedingungen zu erfüllen hat:

- a) geometrische Anforderungen
- b) die Substanz muß über einen weiten Temperaturbereich (300-4 K) kontaminationssicher eingeschlossen sein
- c) die Substanz darf sich nicht bewegen, da sonst der Dopplereffekt verfälscht wird
- d) Teile der Umhüllung müssen möglichst durchlässig für γ -Strahlung sein.

Ein entsprechendes Gefäß wurde für diejenigen Mössbauermessungen verwendet, die in den Kapiteln 4.2.5. und 8.5.4. beschrieben sind. Einen Schnitt im Maßstab 1:1 zeigt Abb.12. (32).

Dieses Töpfchen besteht aus drei ineinander geschachtelten Gefäßen. Das innerste Behältnis aus Plexiglas wurde in der Glovebox mit der abgewogenen Np-237 Verbindung gefüllt und der Plexiglasschraubdeckel so aufgebracht, daß die Substanz am Boden des Gefäßes überall eine gleichmäßige Schichtdicke aufwies. Nach dem Verschrauben des Gefäßes A mit dem Deckel B wurde dieses noch in der Glovebox dekontaminiert und in der Schleuse in das Aluminium-Gefäß C eingeführt. Nach dem Aufsetzen des Deckels D wurde das Töpfchen in das Absorbergefäß E eingesetzt und mit einem Schraubdeckel F verschlossen. Als Dichtungsmaterial fand ein In-Draht Verwendung, der auch bei tiefsten Temperaturen für diese Zwecke genügend Plastizität aufweist. Alle drei Gefäße wiesen einen sehr dünnen Boden auf, um so wenig wie möglich α -Strahlung zu absorbieren. Um ein Verrutschen der Töpfchen im Hauptgefäß zu verhindern (der Dopplereffekt wäre gestört), wurde ein Spezialfett dazwischen gestrichen.

Nach dem Test auf Kontaminationsfreiheit und dem Test mit flüssigem Stickstoff, um das Behältnis auf Ribbildung zu untersuchen, konnte der Pb-Kollimator auf das gefüllte Mössbauer-Töpfchen aufgeschraubt werden und das Absorbergefäß war zur Messung bereit. Durch dieses Verfahren konnte sichergestellt werden, daß auch bei der Vermessung von radioaktiven Substanzen jegliche Kontamination auch bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden.

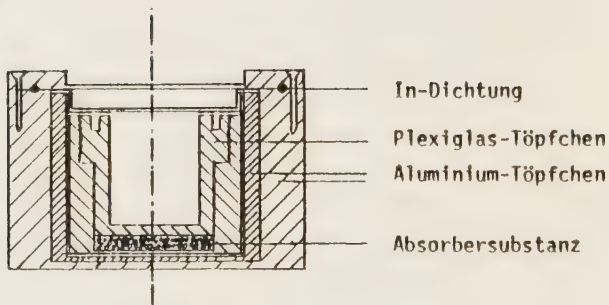


Abb.12 Absorbergefäß für Mössbauermessungen (32)

Auswertung der Messwerte

Der Ausdruck des Vielkanalanalysators liefert zwei spiegelbildliche Geschwindigkeitsspektren, die auf Grund der Bewegung zum Detektor von einem sinusförmigen Geometrieeffekt überlagert sind.

Zur Auswertung wird der Faltungspunkt und damit der Nullpunkt der Geschwindigkeit gesucht, das Spektrum gefaltet und die Werte der einzelnen korrespondierenden Kanäle addiert.

Die Auftragung der relativen Transmission als Funktion der Relativgeschwindigkeit (Dopplergeschwindigkeit) zwischen Quelle und Absorber nennt man Mößbauer-Spektrum. Dabei ist die relative Transmission T definiert als $T = (Z_v / Z_{v\infty}) \cdot 100\%$, wobei Z_v = Zählrate im Resonanzbereich, $Z_{v\infty}$ = Zählrate im Nichtresonanzbereich der Relativgeschwindigkeit.

Die Analyse der gemessenen Spektren kann durch Anpassung einer geeigneten Funktion (Lorentz-Kurve) an die Meßpunkte nach der Least-Square-Fitting-Methode erfolgen.

4.2.4.3. MEBMETHODE

Mößbauerparameter

In den Mößbauer-Spektren können eine oder mehrere Resonanzlinien auftreten. Die Anzahl dieser Linien und ihre Lage werden durch Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und den elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort bestimmt. Derartige Felder werden in erster Linie von den Valenzelektronen hervorgerufen, die vor allem von den chemischen Eigenschaften eines Stoffes abhängig sind. Die Art und Stärke solcher Wechselwirkungen können im Mößbauer-Spektrum anhand der wichtigsten Parameter beschrieben werden, die allesamt für die Chemie von ausschlaggebender Bedeutung sind: Isomerieverschiebung (IS), elektrische Quadrupolaufspaltung (E_Q) und die magnetische Aufspaltung (E_M).

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Mößbauerparameter zusammengefaßt und die für die Chemie ableitbaren Informationen aufgelistet. Diese Begriffe spielen dann in den Kapiteln 5.4.3. und 8.5.5., die sich mit der Diskussion der Spektren befassen, eine wichtige Rolle. Deshalb wird in diesen Kapiteln näher darauf eingegangen.

Die Isomerieverschiebung ist durch folgende mathematische Beziehung gegeben:

$$\delta = \text{const} \cdot \left\{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \right\} \cdot \frac{\Delta R}{R}$$

wobei δ = Isomerieverschiebung, $\text{const} = \frac{2}{5} \pi Z e^2$ mit Z = Protonenzahl und e = Elementarladung, $\left\{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \right\}$ = Differenz der Elektronendichten am Kernort des Absorbers (a) und der Quelle (s), ΔR = Kernfaktor.

Man findet δ als Verschiebung des Schwerpunktes des Mößbauerspektrums. Das einfachste Beispiel einer Resonanzlinie zeigt die Abb. 13 (31). δ ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Valenzelektronen. Die Elektronendichte $|\psi(0)|^2$ am Kernort, durch die s-Elektronen bestimmt, wobei $\frac{\Delta R}{R}$ die relative Änderung des Kernradius bei der Anregung zum 1. Kernniveau (hier der 60 keV Zustand) darstellt, legt die Größe der Isomerieverschiebung fest. Meist läßt man die s-Elektronendichte $|\psi(0)|_s^2$ in der Quelle konstant, sodaß δ direkt eine Aussage über die Elektronendichte an den Absorberkernen liefert.

Tabelle 7 Zusammenstellung wichtiger Informationen aus den Mößbauerspektren (29)

WECHSELWIRKUNG	MÖßBAUERPARAMETER	CHEMISCHE INFORMATIONEN
elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort	Isomerieverschiebung in (mm/sec)	Oxidationszustand Bindungseigenschaften Elektronenegativität der Liganden
elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem Kern und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort	Quadrupolaufspaltung E_Q in (mm/sec)	Molekülsymmetrie Bindungseigenschaften Oxidationszustand
magnetische Dipol-Wechselwirkung: magnetisches Feld am Kernort	magnetische Aufspaltung E_M in (mm/sec)	Elektronenkonfiguration magnetische Festkörpereigenschaften
Größe des Resonanzeffektes ϵ bzw. Temperaturabhängigkeit	abhängig von Debye-Waller-Faktor der Quelle und des Absorbers	Bindungsfestigkeit von Mößbaueratomen im Kristallgitter (Debye-Temperatur)
Linienbreite Γ		Atombewegungen im Kristall Gitterfehlerstellen fluktuierende elektrische bzw. magnetische Felder

Es gibt zwei Arten von Einflüssen bezüglich der Dichte von s-Elektronen: a) direkt: Veränderung in der Elektronenbesetzung des äußeren s-Orbitals.

b) indirekt: Veränderung in der Elektronenbesetzung der äußeren p-, d- und f-Elektronen. Diese schirmen die s-Elektronen gegen die Anziehungskraft des Kerns ab und ändern somit $|\psi(0)|^2$.

Aus den Isomerieverschiebungen erhält man somit Informationen über den Oxidationszustand und die Bindungseigenschaften eines untersuchten Mößbaueratoms. Durch Vergleich mit einer Skala, die die Verbindungen mit bekanntem Oxidationszustand eines Mößbaueratoms und die dazugehörige Isomerieverschiebung enthält, läßt sich eine Ermittlung des Oxidationszustandes des Mößbaueratoms vornehmen. Aus der IS lassen sich zusätzlich auch Aussagen über den Bindungszustand treffen. In vielen Fällen ist z.B. eine Entscheidung zwischen ionischer und kovalenter Bindung möglich.

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung zwischen einem Atomkern und einem elektrischen Feld am Kernort tritt dann auf, wenn der Atomkern ein elektrisches Quadrupolmoment $Q \neq 0$ besitzt (d.h. eine nicht kugelförmige Ladungsverteilung) und das elektrische Feld am Kernort inhomogen ist.

Das Ergebnis dieser Wechselwirkung ist im Falle des Neptuniums ein Spektrum mit 5 Resonanzlinien wie es Abb. 14 zeigt.

Inhomogene elektrische Felder am Kernort eines betrachteten Mößbauer-Atoms entstehen vorzugsweise durch chemische Einflüsse, die einerseits von der Elektronenkonfiguration in den äußeren Schalen des Mößbauer-Atoms und andererseits durch die geometrische Anordnung und die Eigenschaften der Nachbaratome des Mößbaueratoms entstehen können. Im ersten Fall spricht man vom Valenzbeitrag q_{val} und im zweiten Fall vom Gitterbeitrag q_{git} zum elektrischen Feldgradienten q . Für eine qualitative Betrachtung genügen die zwei Ursachen für die Erzeugung eines inhomogenen elektrischen Feldes am Kernort:

- a) nichtkugelsymmetrische Verteilung der Valenzelektronen in unvollständig aufgefüllten Valenzschalen
- b) nichtkubisches Gitterfeld mit polaren Liganden

Daraus folgt, daß die im Mößbauer-Spektrum beobachtete Quadrupolaufspaltung in unmittelbarem Zusammenhang mit der Molekülsymmetrie und Ligandenfeldeffekten steht.

Neben den bisherigen Wechselwirkungen können Atomkerne auch magnetische Wechselwirkungen eingehen. Das ist dann der Fall, wenn ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment besitzt und gleichzeitig am Kernort ein Magnetfeld existiert. Dieses kann z.B. durch das paramagnetische Moment der eigenen Atomhülle erzeugt werden. Die magnetische Wechselwirkung führt ebenfalls zu einem Resonanzspektrum mit mehreren Linien. Ein Beispiel zeigt Abb.15.

Durch die Messung der magnetischen Hyperfeinaufspaltung mit Hilfe des Mößbauereffektes lassen sich ebenfalls Aussagen über die Elektronenkonfiguration sowie über das magnetische Verhalten von Festkörpern gewinnen.



Abb.13 Isomerieverschiebung: 10 mm/s (31)

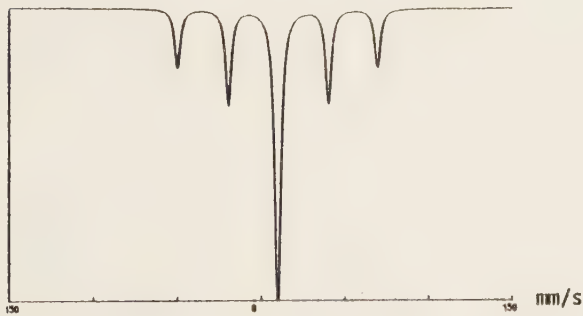


Abb.14 Isomerieverschiebung: 10 mm/s
Quadrupol Wechselwirkung: $e^2qQ = 200$ mm/s (31)

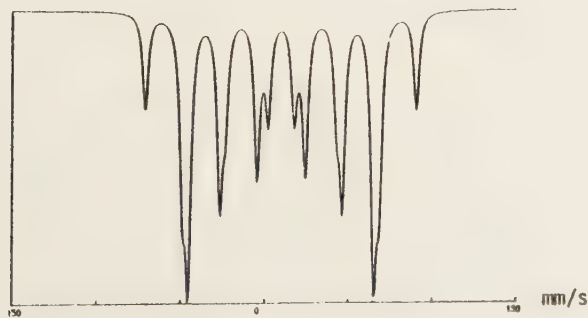


Abb.15 Isomerieverschiebung: 10 mm/s
Magnetisches Hyperfeinfeld: 300 T (31)

Anwendung

Die Mößbauer-Spektroskopie als zerstörungsfrei arbeitende Untersuchungsmethode in der qualitativen und quantitativen Analyse ist für die Chemie sehr bedeutungsvoll.

Praktisch jedes Nuklid der Actinidenreihe ist für die γ -Resonanzspektroskopie geeignet, wenn niedrige γ -Übergangsenergien und günstige Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes vorhanden sind. Nuklide mit ungerader Massenzahl sind von besonderem Interesse, weil in diesem Fall der Übergang vom angeregten zum Grundzustand ein E 1 Übergang ist, mit einer günstigen Lebensdauer des angeregten Zustands und einem vernünftigen Konversionsfaktor. In Isotopen mit gerader Massenzahl sind nur die Übergänge vom angeregten Zustand mit der Spinquantenzahl $I=2$ zum Grundzustand mit $I=0$ (E 2 Übergänge) interessant. Jedoch sind die Lebensdauern der angeregten Zustände bei den E 2 Übergängen um 1-2 Größenordnungen kürzer als bei den E 1 Übergängen. Actinidennuklide mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl zeigen keine passenden γ -Übergänge.

In Tabelle 8 findet sich eine Auswahl von geeigneten Actinidennukliden für die Mößbauer-Spektroskopie (32)(34)(35).

Dabei wird deutlich, daß der 59.54 keV γ -Übergang des Np-237 für die γ -Resonanzspektroskopie prädestiniert ist. Die Halbwertszeit von 63 ns des angeregten Zustandes ist einer der längsten bei der Mößbauer-Spektroskopie. Infolge der relativ hohen Rückstoßenergie von $8 \cdot 10^{-3}$ eV, kann eine ausreichende Zahl an rückstoßfreien γ -Übergängen allerdings nur bei tiefen Temperaturen erwartet werden. Die Spinquantenzahl I des angeregten 60 keV Zustandes und des Grundzustandes betragen beide 5/2. Der 59.54 keV Zustand kann durch den β^- -Zerfall von U-237, den α -Zerfall von Am-241 oder den Elektroneneinfang durch Pu-237 aufgefüllt werden. In der Praxis benutzt man ausschließlich Am-241 (36).

Auf den ersten Blick erscheint es merkwürdig, daß Mößbauer-Untersuchungen an α -aktiven Actinidenelementen möglich sind; und zwar deshalb, weil die Rückstoßenergie beim α -Zerfall mit etwa 100 keV ausreicht, um chemische Bindungen zu spalten und die Rückstoßatome aus ihrer Position im Kristallverband zu entfernen. Der Weg eines Np-237 Rückstoßatoms beträgt etwa $2.4 \cdot 10^{-6}$ cm. Die Zeit um das Rückstoßatom abzubremesen ist kürzer ($3.9 \cdot 10^{-13}$ s) als die Halbwertszeit des 59.54 keV Zustandes mit $6.3 \cdot 10^{-8}$ s.

Tabelle 8

Zusammenstellung der für die Mößbauer-Spektroskopie geeigneten Actiniden nuklide (32)(34)

MÖßBAUER- NUKLID	GRUNDZUSTAND		ANGERECHTER ZUSTAND		γ-STRAHLEN		MUTTER-NUKLIDE	
	$t_{1/2}$	Spin	Energie (keV)	$t_{1/2}$ (ns)	Spin	Polarität Konversions- faktor	Isotop Zerfall	$t_{1/2}$
Th-232	$1.49 \cdot 10^{10}$ a	0	50	0.345	2	E 2	U-236	$2.42 \cdot 10^7$ a
Pa-231	$3.45 \cdot 10^4$ a	3/2	84.2	41	5/2	E 1	Th-231	25.6 h
U-238	$4.5 \cdot 10^9$ a	0	44	0.225	2	E 2	Pu-242	$3.8 \cdot 10^8$ a
<u>Np-237</u>	$2.14 \cdot 10^6$ a	5/2	59.54	63	5/2	E 1	U-237 Pu-237 Am-241	β^- β^+ α 6.75 d 45.6 d 433 a
Pu-240	6537 a	0	45	0.162	2	E 2	Cm-244	18.1 a
Am-243	7370 a	5/2	83.9	2.34	5/2	E 1	Pu-243 Bk-247	4.98 h 1 380 a
(Cm-244)	18.1 a	0	45	0.097	2	E 2	Cf-248	300 d

Das Rückstoßatom befindet sich, wenn es wieder zur Ruhe gekommen ist, in den meisten Fällen in einer Umgebung, die starke Gitterstörungen zeigt. Die Gitterdefekte können zu einer Abnahme der Debye-Temperatur führen. Diese Effekte sind jedoch klein in Metallen, weshalb als Quelle meist Am-241 Metall verwendet wird.

5. ACTINYL(VI)-HYDROXID-HYDRATE

5.1. Allgemeines

Die Hydrate $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eignen sich auf Grund ihrer einfachen Darstellungsweise und großen Löslichkeit hervorragend als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Actiniden(VI)-Verbindungen.

Während die Uranyl(VI)-hydroxid-Hydrate $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften gut charakterisiert sind (37)(38)(39)(40), liegen bei den analogen Np- und Pu-Verbindungen noch relativ wenige Arbeiten vor.

Die Darstellungsmethode dieser Substanzen nach K.W.Bagnall und J.B.Laidler (41) wurde in modifizierter Weise durchgeführt. Die Präparation liefert dabei durch Ozonisierung von Np(IV)- bzw. Pu(IV)-Hydroxid bei 100°C in wässriger Suspension die VI-wertigen Hydroxidhydrate. Die Vorteile dieser Methode sind folgende:

- a) Bei der Reduktion von Ozon bildet sich ausschließlich H_2O und O_2 .
- b) Es werden keine Fremdionen zugesetzt, die bei der späteren Umsetzung stören könnten.
- c) Es findet eine vollständige Oxidation statt.

Demgegenüber sind aber auch Nachteile zu verzeichnen:

- a) Ozon greift auch in geringen Konzentrationen die Moltopren-Handschuhe der Glovebox an. Dies kann zu Undichtigkeiten im Boxsystem führen. Abhilfe wurde daher durch ein geschlossenes Einleitungssystem geschaffen, das auch den noch verbleibenden Rest an Ozon nach der Oxidation vernichtet. In Abb.16 ist die schematische Zeichnung dieser Einleitungsapparatur zu sehen.
- b) Um eine vollständige Oxidation zu erzielen, sind relativ lange Oxidationszeiten erforderlich.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Oxidationsmittel und deren Bedingungen ist in Tabelle 9 zu sehen.

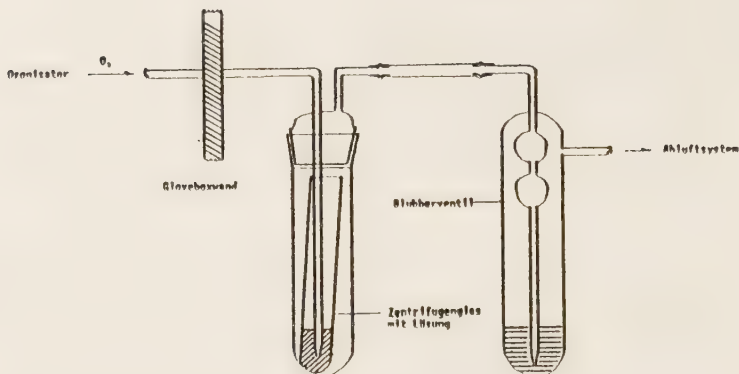


Abb. 16 Ozoneinleitungsapparatur

Tabelle 9 Übersicht der möglichen Oxidationsmittel für die Oxidation von An(III)/An(IV) zu An(VI), mit An = Np, Pu (42)(43)

Reagens	Lösung	Temperatur (°C)	Geschwindigkeit
Ce(IV)	HNO ₃	25	schnell
Ag(II)	1m HClO ₄	25	sofort
NO ₃ ⁻	HNO ₃	25	langsam
O ₃	6m HNO ₃	100	schnell
	H ₂ O	100	langsam (5-10 h)

5.2. Darstellung

5.2.1. NpO₃·2H₂O

Die Darstellungsweise nach K.W.Bagnall (41) wurde modifiziert. Olivgrünes NpO₂ wurde in einer Mischung von konz.HNO₃/konz.HCl/konz.HF im Verhältnis 1/3/0.01 bei 100°C gelöst. Diese intensiv gelbbraun gefärbte Lösung wurde dann zunächst mit dest.H₂O auf das doppelte Volumen verdünnt und mit festem Hydroxylamin-Hydrochlorid zu einer blaugrünen Np(IV)-Lösung reduziert.

Von dieser gefärbten Lösung wurde ein Absorptionsspektrum angefertigt und mit einem typischen Np(IV) -Spektrum (7) verglichen (vergl. Abb. 1). Mit gasförmigen Ammoniak gefällter, hellgrüner Np(OH)_4 -Niederschlag wurde mit dest. H_2O gewaschen, dann in dest. H_2O suspendiert und durch Einleiten von Ozon bei 90°C 11h lang oxidiert. Dabei fand ein Siemensozonisolator der Firma Hofmann Verwendung, der auf einen O_3 -Gehalt von 7-9% eingestellt war (vergl. Abb.16).

Das dunkelbraune Produkt (für die weiteren Untersuchungen als Produkt I bezeichnet) wurde abzentrifugiert und in einer Trockenvorrichtung (44) getrocknet (vergl. Abb.17)

Durch Verlängerung der Oxidationszeiten von 11 auf 20h konnte nach sonst identischer Darstellungsmethode ein Produkt II präpariert werden. Nach dem Trocknen hatte diese Substanz eine schwarzbraune Farbe.

Bevor die Umsetzungen zu den jeweiligen Actinylkomplexen vorgenommen werden konnten (vergl. Kap. 7.3. und 8.1.), war es erforderlich, die Produkte genauer zu untersuchen und zu charakterisieren (vergl. Kap. 5.3. und 5.4.).

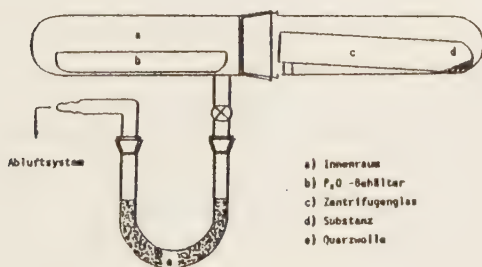
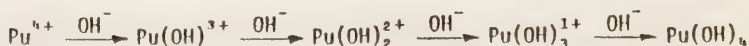


Abb.17 Trockenvorrichtung (44)

5.2.2. $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Verwendung fand eine stark salpetersaure, dunkelgrüne Stammlösung mit einem Pu-Gehalt von ca. 40 mg/ml. Wie aus dem Absorptionsspektrum in Abb. 3 hervorgeht, lag ein Pu(IV)/(VI)-Gemisch vor. Bei der Reduktion mit Hydroxylamin-Hydrochlorid entstand eine blaue Lösung, die im Absorptionsspektrum die Banden von Pu(III) und Pu(IV) zeigte. Beim Arbeiten mit sauren Pu(IV)-Lösungen müssen Probleme der Hydrolyse und Polymerisation (45)(46)(47) beachtet werden. Die Zugabe von verdünnten Laugen zu einer Pu(IV)-Lösung ergibt zunächst grünes Pu(IV)-Polymer, das dann als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ausfällt. Im Gegensatz zum U(IV), das ein ähnliches Verhalten aufweist, ist die Reaktion beim Pu(IV) irreversibel. Die Bildung von Pu(IV)-Polymeren kann folgendermaßen beschrieben werden:

Nach den ersten Stufen der Hydrolyse und der Bildung von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ nach dem Schema



werden die "ol"-Brücken ($>\text{OH}$) durch Verlust von H^+ in "oxo"-Brücken ($=\text{O}=$) verwandelt und ein Pu(IV)-Polymeres entsteht. Weitere Abspaltung von H^+ führt zur Bildung des unlöslichen $\text{PuO}_2 \cdot \text{aq}$. Dabei spielen der pH-Wert der Lösung, der Pu-Gehalt und Temperatureinflüsse eine große Rolle. K.A.Kraus (48) und T.Lehmann (49) stellten außerdem fest, daß ein durch Einleiten von NH_3 in salpetersaure Pu(IV)-Lösung erhaltenes Hydroxid bei mehrmaligem Waschen mit dest. H_2O nicht nitratfrei wurde, sondern sich ein polymeres Pu-hydroxidnitrat gebildet hatte.

A.Brunstad (50) untersuchte die Phänomene und fand heraus, daß die Polymerisation vorwiegend bei niedrigen Pu-Konzentrationen und schwach sauren Lösungen auftritt.

Um bei der Fällung von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ mit NH_3 -Gas diese Nachteile der Polymerisation von vorneherein auszuschalten, wurde mit relativ hohen Pu-Konzentrationen im stark sauren pH-Bereich gearbeitet. Da bei einer Lösung des dunkelgrünen polymeren Pu(IV) im Absorptionsspektrum die charakteristische Bande bei 476 nm des Pu(IV) (vergl. Tabelle 3) in Lösung fehlt, hat man zusätzlich zur Farbe und Löslichkeit ein sicheres Unterscheidungskriterium zur Hand.

Der durch das Absorptionsspektrum in Abb.3 nachgewiesenermaßen nicht polymere $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Niederschlag wurde nun in verd.HCl aufgelöst und

mehrmals mit NH_3 gefällt um ihn nitratfrei zu bekommen. Anschließend wurde er mit dest. H_2O neutral gewaschen, in dest. H_2O suspendiert und analog der Np(VI) -Darstellung Ozon bei ca. 100°C 10-12h durchgeleitet. Als Reaktionsprodukt erhielt man nach dem Trocknen eine dunkelbraune Substanz, die vor der Umsetzung zu weiteren Pu(VI) -Verbindungen genauen Untersuchungen unterzogen wurde (vergl. Kap. 5.3. und 5.4.).

5.2.3. Versuche zur Darstellung von " $\text{AmO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "

Der Versuch Americyl(VI)-oxidhydrat auf die gleiche Weise wie die analogen Np- und Pu- Verbindungen darzustellen, führte zu keinem Erfolg. Eine wässrige Suspension von Am(OH)_3 wurde dabei mehrere Stunden ozonisiert. Die vor und unmittelbar nach der Ozonisation aufgenommenen Absorptionsspektren zeigten beide die typischen Banden des III-wertigen Am (vergl. Tabelle 3).

Durch systematische Veränderungen von Oxidationsmittel, pH und Lösungsmittel wurde nun versucht Am(VI) auf andere Weise darzustellen. Diese Versuche sind in Kapitel 6.1. ausführlich beschrieben (14).

5.3. Chemische Untersuchungsmethoden

Wassergehaltsbestimmung (51)

Die Ermittlung des Wassergehaltes von Neptunyl(VI)-Hydrat $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte an einem Moisture Analyzer der Firma DuPont.

Die Ein- und Rückwaage wurde an einer Mikrowaage vorgenommen. Die gesamte Apparatur befand sich in einer Inertgas-Glovebox, die es ermöglichte, wechselweise unter Argon- oder Argon/Wasser-Atmosphäre zu arbeiten. Bei dem Experiment wurde $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I) verwendet. Die Messung erfolgte in einer Ar- Atmosphäre. Die Meßdaten sind in Tabelle 10, die Ergebnisse in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Die Röntgenaufnahme des braunschwarzen Produktes konnte das Vorliegen des kubischen NpO_2 beweisen. Folgender Reaktionsablauf läßt sich mit dem ermittelten Wassergehalt in Einklang bringen:

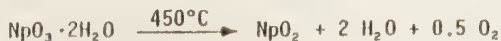


Tabelle 10 Meßdaten der Wassergehaltsbestimmung von $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Einwaage	12.19 mg
Rückwaage	8.83 mg
Gewichtsverlust	3.36 mg
Temperaturmaximum	450°C
Nullrate	0.050 mg H_2O
Meßdauer	30 Min

Tabelle 11 Wassergehalt in % der untersuchten Verbindung $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Vergleichswert

Wassergehalt in Gew.% von		
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ $\text{NpO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
theor.	theor.	exp.
11.8	11.2	10.8

5.4. Physikalische Untersuchungsmethoden

5.4.1. Absorptionsspektroskopie

Infrarot-Spektren

Die Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I) wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie im Bereich von $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Die zu untersuchende Substanz wurde zu diesem Zweck zwischen zwei NaCl-Plättchen mit wenig Nujol verrieben. Abb.19a zeigt das gemessene IR-Spektrum von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I).

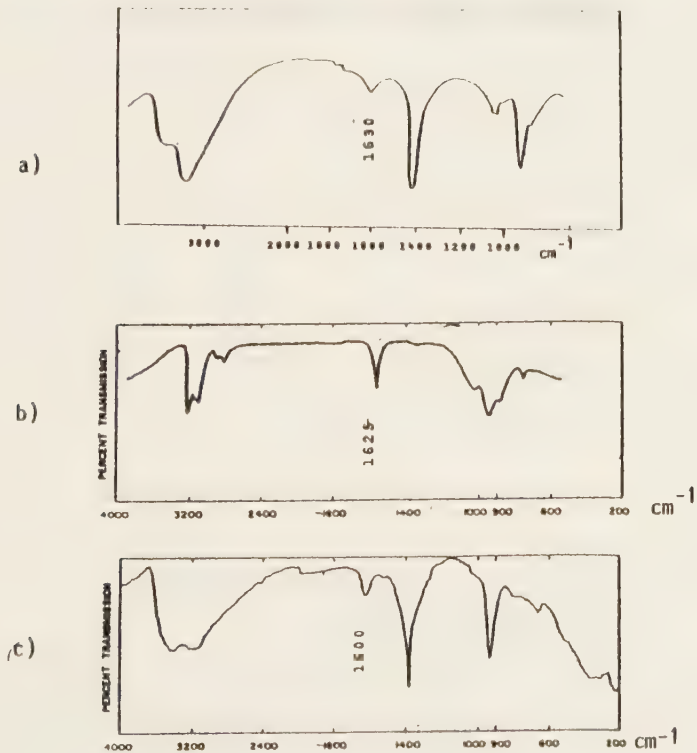


Abb.19 Vergleich des gemessenen IR-Spektrums von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) mit denen von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)(52) und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c)(53).

Der Vergleich mit den analogen IR-Spektren von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (52) in Abb.19b und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (53) in Abb.19c zeigt das Auftreten der H_2O -Deformationsschwingung ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ im Bereich um 1600 cm^{-1}) in allen drei Verbindungen. Dies weist auf das Vorhandensein von H_2O in molekularer Form hin (54). Bei dem IR-Spektrum von $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fehlt diese $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ -Bande (41)(51)(54).

Wie bei dem analogen $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (52) dürfte daher die Formulierung des Trioxids $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Hydroxid-Hydrat $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mehr Berechtigung haben. In Tabelle 12 sind die IR-spektroskopischen Daten aller gezeigten Spektren zusammengefaßt.

Tabelle 12 Vergleich des IR-Spektrums von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit den analogen U- und Pu-Verbindungen

Schwingung in cm^{-1}	$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemessen	$\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (41)(51)	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (52)	$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (53)
$\nu_{\text{O-H}}$	3500-3200	3370	3630-3250	~ 3200
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1630	—	1625	~ 1600
$\delta_{\text{An-O-H}}$	1020	1000	1008	
$\nu_{\text{An-O(1)}}$	910	920	958 910	~ 930

Optische Absorptionsspektren

Zur Überprüfung der Oxidationsstufen der Actinylionen in Lösung diente nicht nur die farbliche Beurteilung der jeweiligen Lösungen, sondern vor allem die Anfertigung von Absorptionsspektren im Bereich 850-400 nm. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Absorptionsbanden der verwendeten Np- und Pu-Ionen mit deren Lage und Extinctionskoeffizienten zusammengestellt.

Der Vergleich der blaugrünen Np(IV)-Ausgangslösung mit einem typischen Np(IV)-Spektrum (7) wird in Abb.20 gezeigt.

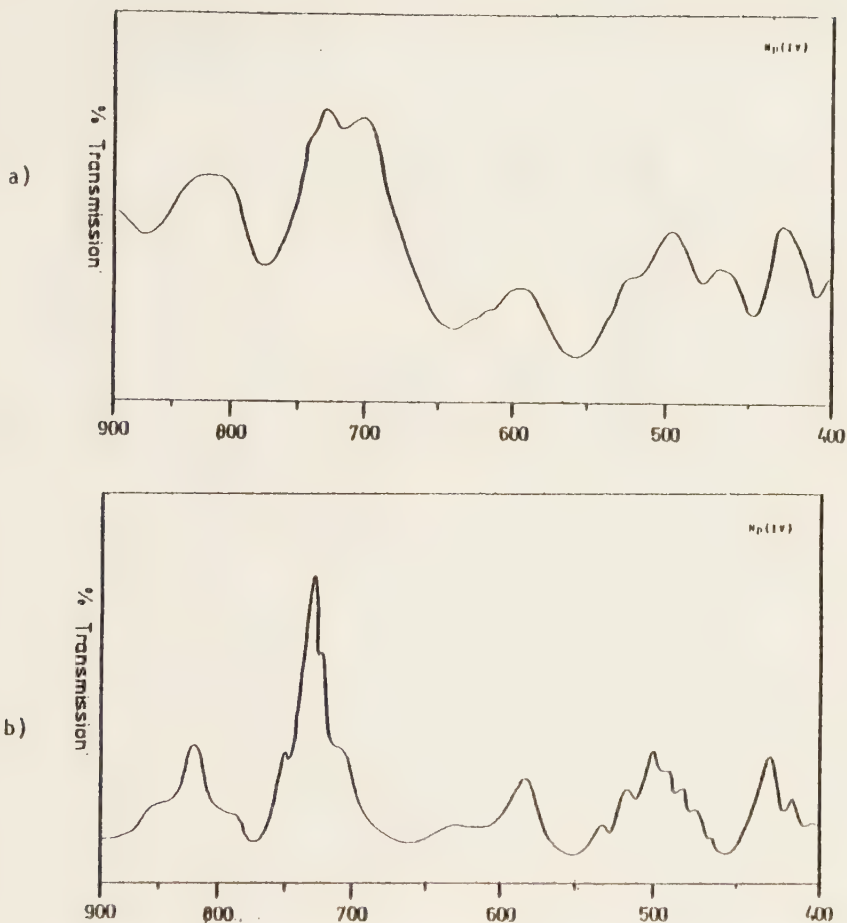


Abb.20 Vergleich des dargestellten Np(OH)_4 in 1m HClO_4 (a) mit einem Np(IV) -Literaturspektrum (b) (7).

Um den Verlauf der Oxidation von Np(IV) zu Np(VI) genau verfolgen zu können, wurden mehrere Proben in bestimmten zeitlichen Abständen entnommen, mit 1m HClO_4 aufgelöst und spektralphotometrisch untersucht. Abb.21 bringt die Gegenüberstellung der dunkel- bis schwarzbraunen Produkte I und II mit einem typischen Np(VI) -Spektrum (7)(9). Dabei konnte zwischen der Substanz I und II im Spektrum kein Unterschied festgestellt werden. Bei I und II lag die VI-wertige Oxidationsstufe vor.

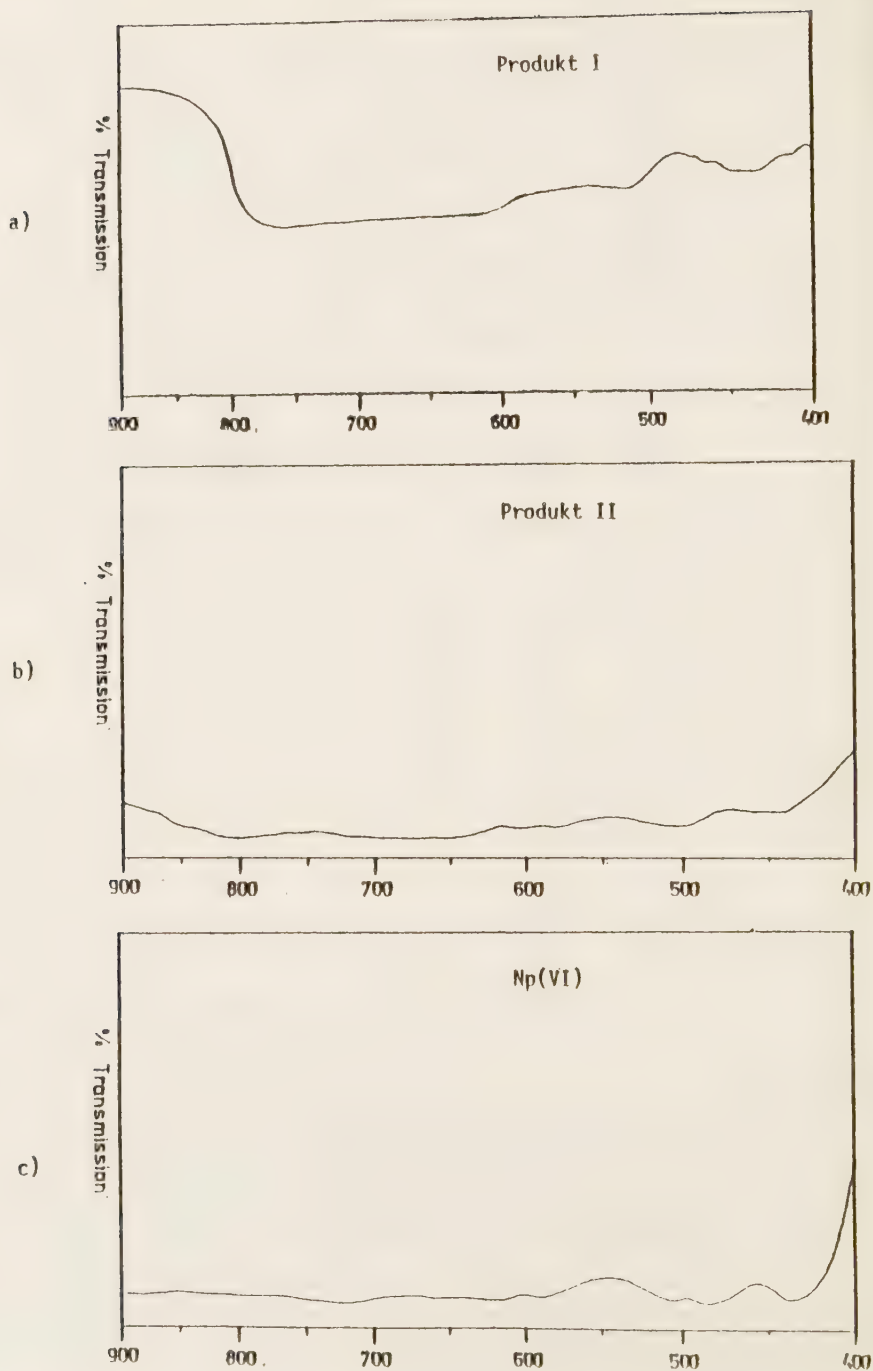


Abb.21 Vergleich der Spektren der Produkte I und II (a) bzw. (b) mit einem Np(VI)-Literaturspektrum (c) (7)(9).

In Abb.22 ist das Spektrum der Stammlösung mit dem Gemisch von Pu(IV)/(VI) zu sehen.

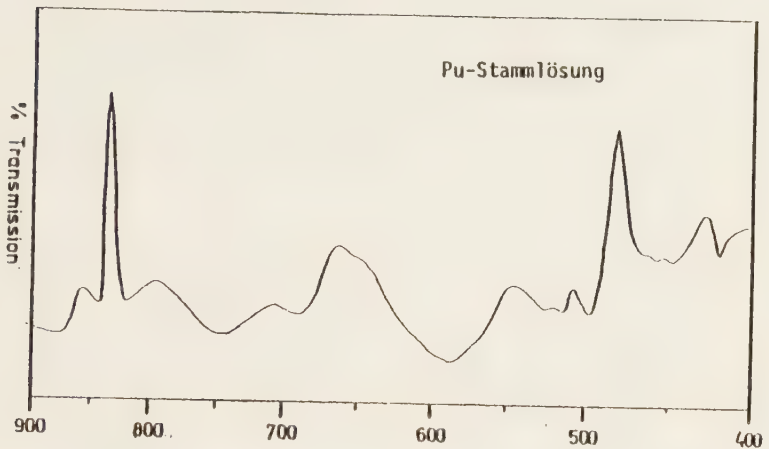


Abb.22 Pu-Stammlösung mit Pu(IV)/(VI)-Gemisch in 8m HNO₃

Eine Zusammenstellung der Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) (10) ist aus Abb.23 komprimiert ersichtlich.

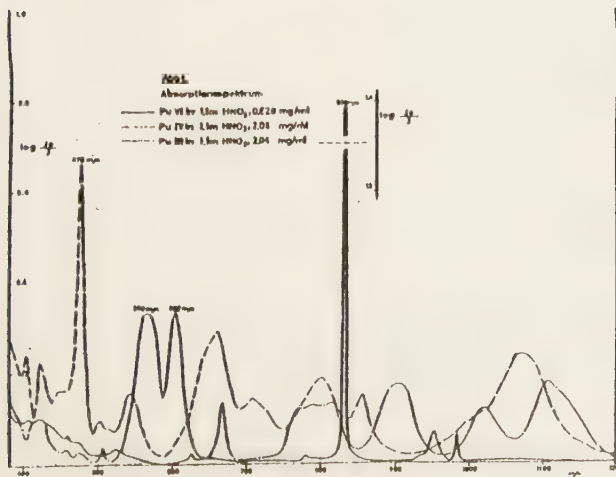


Abb.23 Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) (10).

Den spektralphotometrischen Vergleich vor und nach der Oxidation zeigt Abb. 24. Ausschlaggebend für die Vollständigkeit der Oxidation war das Verschwinden des Pu(IV)-Peaks bei 470 nm (Abb.24a) und das Auftauchen des Pu(VI)-Peaks (PuO_2^{2+}) bei 830 nm (Abb.24b).

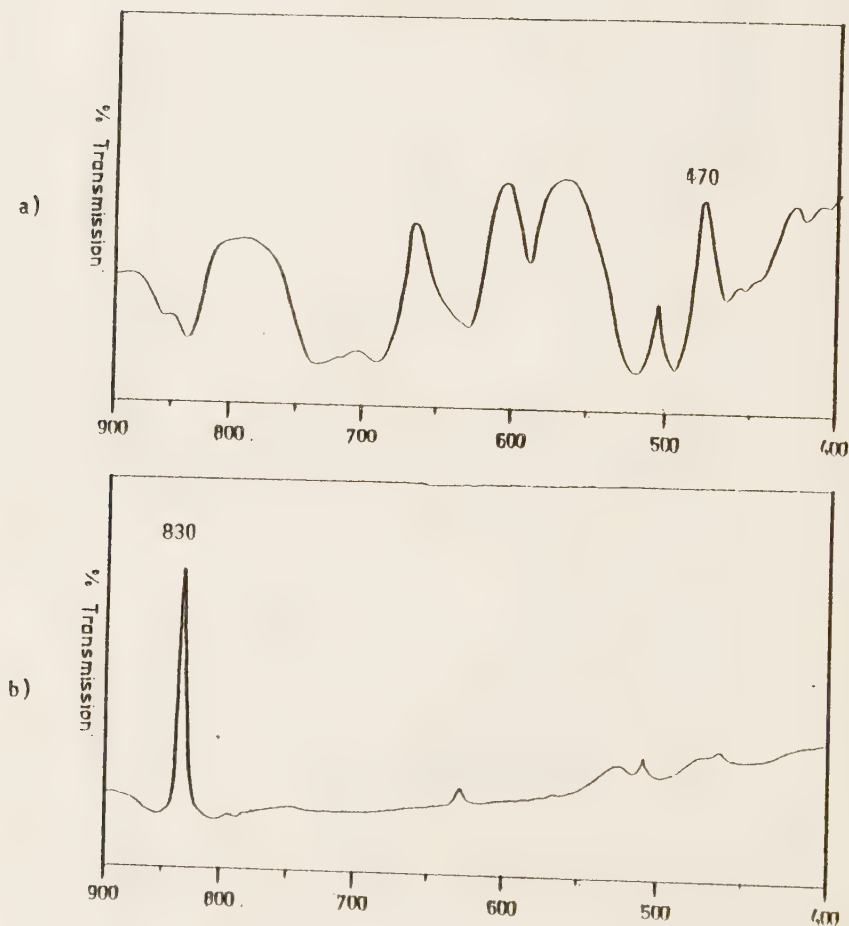


Abb.24 Vergleich des Spektrums der reduzierten Stammlösung (a) mit dem Spektrum vom Produkt $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 0.2M HNO_3 nach der Oxidation (b).

5.4.2. Röntgenpulveruntersuchungen

Wie alle in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden auch die Np(VI)- und Pu(VI)-hydroxid-Hydrate routinemäßig mit der Röntgenpulvermethode nach Debye-Scherrer (vergl. Kap.4.2.2.) untersucht. Während bei den Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich kein wesentlicher Unterschied zwischen Produkt I und II von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erkennen war, zeigt das Strichdiagramm von II in Abb.25b mehr Interferenzlinien als Produkt I in Abb.25a.

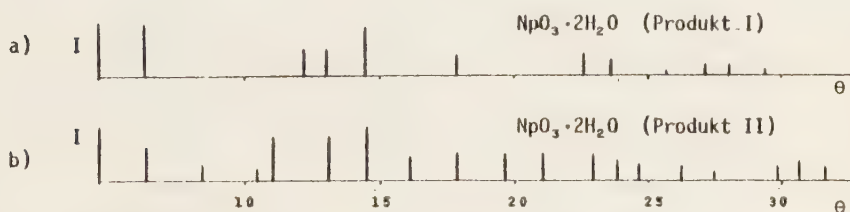


Abb.25 Vergleich der Strichdiagramme von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I und II)

Als einzige Vergleichssubstanz aus dem Uran-Trioxid-Wasser System bietet sich das orthorhombische $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an (55). Das Strichdiagramm dieser Verbindung wird in Abb.26 mit den Diagrammen der dargestellten Verbindungen $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I) und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

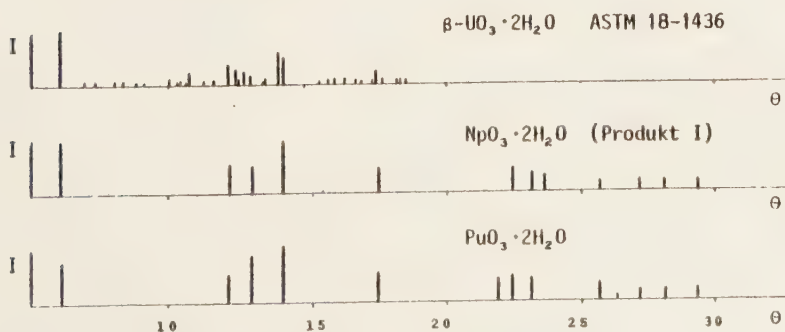


Abb.26 Vergleich der Strichdiagramme der dargestellten Produkte $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (55).

Alle drei dargestellten Verbindungen $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I und II) und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten orthorhombisch indiziert werden. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen ist in den Tabellen 13, 14 und 15 zusammengestellt.

Alle Untersuchungsergebnisse, wie die Wassergehaltsbestimmung (Kap. 5.3.1.), die Absorption im IR-Bereich (Kap. 5.4.1.) und die Röntgenpulveruntersuchung (Kap. 5.4.2.) des dargestellten Neptunyl(VI)-hydroxid-Hydrates (Produkt I) wurde mit den entsprechenden Werten dem gründlich untersuchten U-Analogon $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verglichen. Die gute Übereinstimmung ließ den Schluß zu, daß die in der Literatur übliche Formulierung als Trioxid-Dihydrat $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besser durch den Ausdruck Hydroxid-Hydrat $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ersetzt wird. Die dargestellte Analogverbindung des Pu kann auf Grund eines vergleichbaren Strichdiagramms ebenfalls als $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden.

Die Diskrepanz der Röntgenaufnahmen von Produkt I und II der Verbindung $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ machten eine eingehendere Untersuchung der Oxidationsstufen erforderlich. Diese Kontrolle konnte vor allem mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie durchgeführt werden, die im nächsten Kapitel beschrieben ist.

Tabelle 13 Auswertung der Röntgenaufnahme von
 $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I)

θ_{obs}	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6.2	10	7.14	7.17	120
12.25	6	3.63	3.63	042
13.05	5	3.41	3.41	410
14.45	10	3.09	3.09	143
19.95	5	2.26	2.26	270
22.75	6	1.99	1.99	700
23.85	4	1.91	1.91	380
26.00	1	1.76	1.76	572
27.50	3	1.67	1.67	067
28.45	3	1.62	1.62	1102
29.80	1	1.55	1.55	547

System: orthorhombisch

$$a = 13.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 16.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c = 14.60 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$V = 3403.33 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 14 Auswertung der Röntgenaufnahme von
 $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt II)

θ_{obs}	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6.25	6	7.05	6.98	200
8.35	3	5.31	5.35	220
10.35	2	4.29	4.29	311
11.00	8	4.04	4.03	123
13.10	8	3.40	3.40	401
14.45	10	3.08	3.09	143
16.05	5	2.78	2.78	252
17.75	6	2.52	2.53	404
19.55	6	2.30	2.30	434
21.00	5	2.15	2.15	461
22.95	6	1.98	1.98	701
23.80	4	1.91	1.91	624
24.60	3	1.85	1.85	090
26.20	3	1.75	1.75	742
27.35	2	1.68	1.68	616
29.80	3	1.55	1.55	900
30.55	4	1.52	1.52	921
31.55	3	1.47	1.47	942

System: orthorhombisch

$$a = 13.96 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$b = 16.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$c = 14.65 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$V = 3403.11 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 15

Auswertung der Röntgenaufnahme von
 $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

θ_{obs}	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6.00	8	7.37	7.33	002
11.70	6	3.80	3.83	312
12.50	7	3.56	3.56	322
13.85	10	3.22	3.22	242
17.25	6	2.60	2.60	062
21.75	5	2.08	2.08	017
22.25	4	2.04	2.03	640
23.15	4	1.96	1.96	037
25.50	3	1.79	1.79	028
26.25	1	1.74	1.74	714
27.25	3	1.68	1.68	293
28.45	2	1.62	1.62	725
28.95	2	1.59	1.59	158

System: orthorhombisch

$$a = 13.97 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$b = 16.70 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$c = 14.67 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$V = 3422.49 \text{ \AA}^3$$

5.4.3. Mößbaueruntersuchungen an $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Produkt I und II) (84)

Experimentelles

Bei der Messung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen mit Np-237 wurde eine metallische Am-241 Quelle verwendet. Dieses Material wird üblicherweise bei Experimenten mit Np-237 eingesetzt (34). Das γ -Spektrum dieser Am-241 Quelle ist extrem rein und enthält bis auf einen sehr schwachen Untergrund nur die 59,54 keV Linie (33)(36). Die γ -Aktivität von Np-237 ist sehr schwach und der Absorber emittierte deswegen nur einen leichten Untergrund an Np-237 γ -Strahlung.

Die Darstellung der Absorbersubstanzen I und II wird ausführlich im Kapitel 5.2.1. beschrieben. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Präparationen von I und II durch die Dauer der Oxidation. Während die Substanz I in der wässrigen Suspension ca. 11 h mit Ozon behandelt wurde, betrug die O_3 -Oxidationszeit der Substanz II ca. 20h. Die Untersuchung beider Substanzen erfolgte mit Hilfe der Röntgenaufnahmen und optischen Absorptionsspektren (siehe Kapitel 5.4.1. und 5.4.2.).

In den Tabellen 16 und 17 sind die wichtigsten Meßdaten der Mößbauer-Spektren der beiden Absorber I und II zusammengestellt.

Die Mößbauer-Transmissionsexperimente wurden in einem Flüssig-Helium-Kryostaten durchgeführt. Quelle und Absorber wurden auf 4,2 K gehalten. Die Messungen lieferten Mößbauer-Spektren in Transmissionsgeometrie. Siehe Abb.27 und Abb.28.

Ergebnis

Aus einem Vergleich der beiden Spektren mit Abb. 14 ist ersichtlich, daß es sich um ein Hauptspektrum mit elektrischer Quadrupol-Wechselwirkung und einem zusätzlichen Spektrum unterschiedlicher Intensität handelt. Das Hauptspektrum zeigt eine Isomerieverschiebung um -30 mm/sec., das Nebenspektrum eine Verschiebung von -54,2 mm/sec.

Beide Absorbersubstanzen I und II konnten in dieser Arbeit mehrmals vermessen werden. Bei allen Messungen stellte sich volle Reproduzierbarkeit ein.

Tabelle 16 Daten der Mössbauermessung am Absorber Produkt I

Quelle	Am-241 Metall (53 mCi)
Quellentemperatur	4.2 K
Absorber I	$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Absorbtemperatur	4.2 K
Substanzmenge	93.3 mg
	146.7 mg Substanz/cm ²
	108.3 mg Np-237/cm ²
spez. Aktivität	$4.8 \cdot 10^{-8}$ Ci
Isomerieverschiebung (relativ zur Quelle)	-30 mm/sec (NpVI)
	-54.2 mm/sec (NpVII)

Tabelle 17 Daten der Mössbauermessung am Absorber Produkt II

Quelle	Am-241 Metall (53 mCi)
Quellentemperatur	4.2 K
Absorber	$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Absorbtemperatur	4.2 K
Substanzmenge	52.05 mg
	81.8 mg Substanz/cm ²
	60.4 mg Np-237/cm ²
spez. Aktivität	$2.7 \cdot 10^{-8}$ Ci
Isomerieverschiebung (relativ zur Quelle)	-30 mm/sec (NpVI)
	-54.2 mm/sec (NpVII)

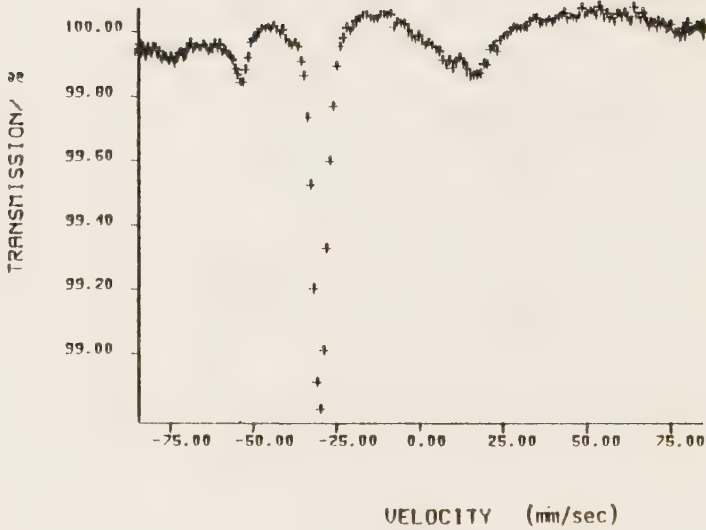


Abb.27 Mössbauerspektrum von Produkt I

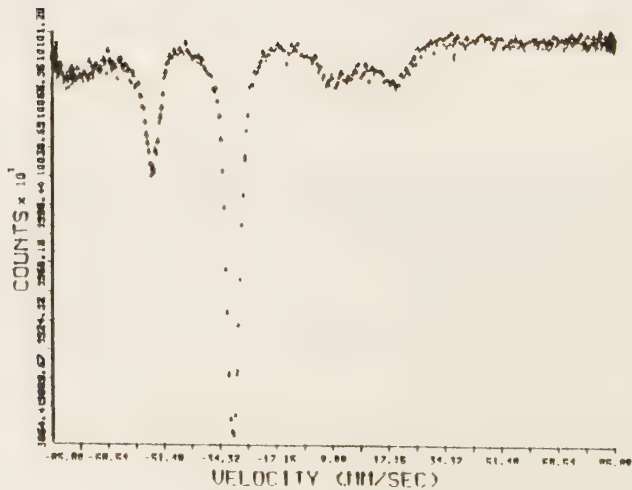


Abb.28 Mössbauerspektrum von Produkt II

Diskussion

In Abb.29 werden die gefundenen Isomerieverschiebungswerte mit den Isomerieverschiebungsbereichen verschiedenartiger Np-Ionen (56) verglichen.

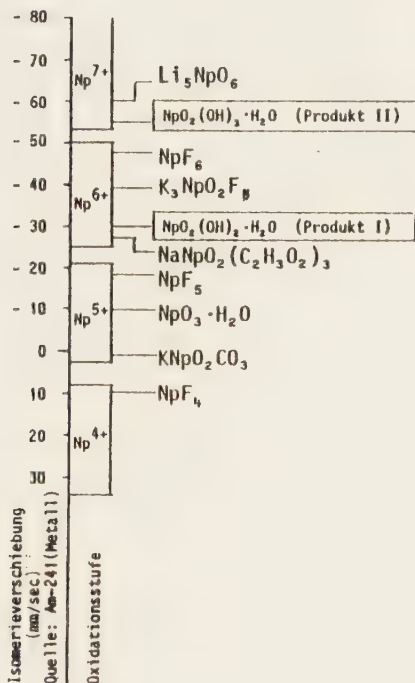


Abb.29 Diagramm der Isomerieverschiebungen verschiedenwertiger Np-Ionen (56)

Aufgrund der Isomerieverschiebung von -30 mm/sec von Produkt I liegt ein Neptunylion NpO_2^{2+} im VI-wertigen Oxidationszustand vor. Daneben beobachtet man 5-10% an Np(VII) in Abb.27 und 25-30% Np(VII) in Abb.28. Der Vergleich dieser Isomerieverschiebung von -54 mm/sec mit der Aufstellung in Abb.29 zeigt deutlich die Übereinstimmung mit dem Np(VII)-Bereich, der die höchsten Isomerieverschiebungswerte in der Literatur aufweist (34).

Die Größe der Quadrupol-Wechselwirkung (ca. 200 mm/sec) bestätigt das Vorliegen des Neptunyl(VI)-Ions NpO_2^{2+} . Der elektrische Feldgradient (EFG) wird im wesentlichen durch die O-Np-O Bindung erzeugt, während der Ligandenbeitrag relativ gering ist. Bei dem Vergleich mit Abb. 14 erkennt man, daß das gemessenen Quadrupolspektren nicht den geforderten symmetrischen Linienabstand besitzen. Dieser Effekt tritt auf, wenn der EFG keine Rotationssymmetrie mehr besitzt. Man kennzeichnet dies durch die zusätzliche Einführung eines Asymmetrie-parameters ϵ . In den untersuchten Substanzen I und II liegt also eindeutig ein $\epsilon \neq 0$ vor. Die Ladungsverteilung weicht von der uniaxialen Symmetrie ab. Das bedeutet, daß der Bindungswinkel der O-Np-O Gruppierung offensichtlich von 180° verschieden ist bzw. die O-Np-O Bindung verzerrt erscheint. Zu diesem Tatbestand gibt es Hinweise aus früheren Mößbauermessungen (34), so z.B. von $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Hier wurde eine magnetische Wechselwirkung beobachtet, die nicht mehr uniaxial ist. Ebenso konnte bei der Verbindung $\text{K}_3\text{NpO}_2\text{F}_6$ ein Asymmetrie-Parameter gefunden werden, der von Null verschieden ist. Die Linearität der O-Np-O Gruppe kann also offensichtlich von Liganden beeinflußt werden.

6. ALKALI-AMERICYL(V)-CARBONATOKOMPLEXE

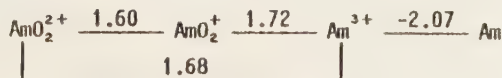
6.1. Oxidation von Am(III)

6.1.1. Allgemeines (58)(59)

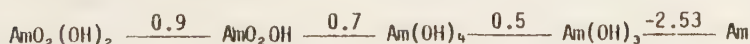
In der Reihe der Actiniden nimmt die Beständigkeit der höheren Oxidationsstufen mit steigender Ordnungszahl ab. In wäßriger Lösung sind Am(III), Am(IV) und Am(VI) bekannt. Die hydratisierten Ionen sind $\text{Am}^{3+}_{\text{aq.}}$, AmO_2^+ und AmO_2^{++} . Über die Existenz eines siebenwertigen Americyl-Ions gibt es noch keine entgültigen Aussagen. Für Americium ist die dreiwertige Stufe die Stabilste. Um die anderen Oxidationsstufen zu isolieren, ist eine genaue Kenntnis der speziellen Reaktionsbedingungen notwendig.

Die Oxidationspotentiale des Americiums sehen wie folgt aus: (Angaben in Volt, bei 25°C, (57)(63))

a) in saurem Medium, pH=1



b) in alkalischem Medium, pH=14



In wässriger Lösung können alle Oxidationsstufen in merklichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen, wobei Autoreduktionsvorgänge, Disproportionierungsreaktionen, sowie Komplexbildungsverhalten der einzelnen Ionen eine wesentliche Rolle spielen.

6.1.2. Prinzipielle Oxidationsmöglichkeiten

In der vorliegenden Arbeit war vor allem die Oxidation von Am(III) zu Am(V) und Am(VI) von Interesse.

Die wichtigsten, in der Literatur beschriebenen Oxidationsmethoden sind nachfolgend in den Tabellen 18 und 19 aufgeführt:

Tabelle 18 Die Oxidation von Am(III) zu Am(V) (42)(57)(60)(65)(66)(69)

Oxidations- mittel	Medium	Temp. (°C)	Bemerkung
O ₃	K ₂ CO ₃ KHCO ₃	65-80	unlösliches Doppelcarbonat fällt aus
	Na ₂ CO ₃	90	→ Am(VI) wird in der Hitze zu Am(V) reduziert
S ₂ O ₈ ²⁻	K ₂ CO ₃	25	→ Am(VI) wird sofort zu zu Am(V) reduziert
	HNO ₃ -0.15m	90-95	→ Am(VI) in der Kälte Red. zu Am(V)
	2m Na ₂ CO ₃	90	"
ClO ⁻	KHCO ₃	95	→ unlösliches Doppelcarbonat
elektrolyt. Oxidation	2m LiIO ₃ 0.7m HIO ₃		

Tabelle 19 Die Oxidation von Am(III) zu Am(VI) (60)(61)(62)(63)

Oxidations- mittel	Medium	Temp. (°C)	Bemerkung
O_3	0.2m $HClO_4$ oder H_2SO_4	85	vollständige Oxidation nach 1h
	0.1m $NaHCO_3$	0-90	"
	2m Na_2CO_3	25	"
$O_3 + S_2O_8^{2-}$	2m Na_2CO_3	90	"
$S_2O_8^{2-}$	0.2m HNO_3	85-90	80% Am(VI) in 15 Min. Red. zu Am(V)
	0.2m $HClO_4$ 0.2m H_2SO_4	85-90	Oxidation nicht vollständig
$S_2O_8^{2-}/Ag(II)$	0.2m HNO_3	85-90	vollständige Oxidation nach 15
$S_2O_8^{2-}/Ag(II)$ $/H_3PO_4$	0.2m HNO_3	85-90	→ 100% Am(VI)
Ag(II)	0.3m $HClO_4$	25	vollständige Oxidation
elektrolyt. Oxidation	6m $HClO_4$ oder 2m H_3PO_4		

Die Oxidation von Am(III) in alkalischem Milieu liefert sowohl Am(V), als auch Am(VI).

Bei der Wahl der geeignetsten Oxidationsmethode für ein spezielles Problem ist zu berücksichtigen, daß die Oxidation stark vom pH-Wert, vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängt, die mit den zu erwartenden Präparationsbedingungen verträglich sein müssen.

6.1.3. Eigene Oxidationsversuche (14)

Um einen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der Oxidation des Am(III) zu gewinnen, wurde eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt.

Hierbei erwies sich, daß die Oxidation von Am(III) zu Am(V) keine größeren Schwierigkeiten bereitet, wohl aber die des Am(III) zu Am(VI). Der Grund hierfür liegt, wie später noch ausführlich beschrieben, in den bei Am(VI) auftretenden Autoreduktionsvorgängen, die sofort nach der Entstehung der sechswertigen Stufe einsetzen (70).

Die Oxidation $\text{Am(III)} \longrightarrow \text{Am(V)}$ wurde durchweg im Carbonatmedium mit O_3 durchgeführt, da die fünfwertigen Alkali-Carbonatkomplexe als Ausgangsverbindungen für sechswertige Verbindungen von Interesse waren. Die genaueren Bedingungen sind in Kapitel 6.2. aufgeführt.

Für die Oxidation des Am(III) zu Am(VI) wurden als Oxidationsmittel O_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ verwendet. Die Oxidation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 0.2m HClO_4 lieferte innerhalb einer Stunde einen erheblichen Anteil an Am(VI). Die Ergebnisse der Oxidation mit O_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sind in den Tabellen 20a, b aufgeführt.

Tabelle 20a: Oxidationsmittel O_3

Menge an Am-241	Medium	Temp. (°C)	pH	Zeit	Ergebnis
ca. 5mg	H ₂ O	95	7	6h	keine Oxidation
	0.1 m NaHCO ₃	90	9	15'	Farbumschlag + ockergelb, Am(VI)
	0.1 n NaOH	90	8.5	1h	keine Oxidation
	verd. HClO ₄	90	4	2h	"

Tabelle 20b: Oxidationsmittel $(NH_4)_2S_2O_8$

Menge an Am-241	Medium	Temp. (°C)	pH	Zeit	Ergebnis
ca. 2-5mg	0.2 m HNO ₃	90	2	60'	wenig Am(VI)
	0.2 m HClO ₄	90	2	60'	Am(VI) neben Am(III)
	0.2 m H ₂ SO ₄	90	2	60'	"
	0.2 m HCl	90	2	60'	keine Oxidation
	1 m HNO ₃	90	1	60'	"
	1 m HClO ₄	90	1	60'	"
	1 m H ₂ SO ₄	90	1	60'	"

6.1.4. Stabilität von Am(V) und Am(VI)

Die Lebensdauer der höherwertigen Oxidationsstufen des Am-241 ist abhängig von Disproportionierungs- und Autoreduktionsvorgängen, die miteinander konkurrieren.

Am(V) disproportioniert in allen Medien, außer in HCl, nach folgender Gleichung (67)(69)(71):



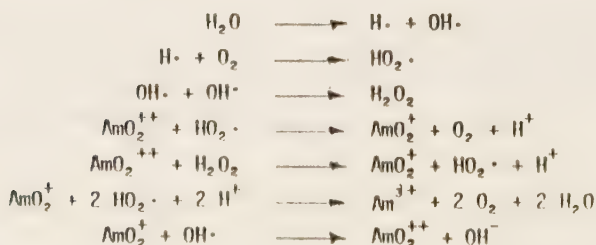
In verdünnter HCl findet man kein Am(VI), da dieses sofort nach der Entstehung von Cl^- reduziert wird.

Coleman (60) gibt die Gleichung für die Geschwindigkeit der Disproportionierung an:

$$\frac{d(\text{Am(V)})}{dt} = k_2 \{\text{AmO}_2^+\}^2 \{\text{H}^+\}^2 + k_3 \{\text{AmO}_2^+\}^2 \{\text{H}^+\}^3$$

Durch α -Radiolyse von Wasser entstehen Spezies, wie zum Beispiel H_2O_2 , $\text{HO}\cdot$ -Radikale, welche die höheren Oxidationsstufen rasch zum stabilen dreiwertigen Americium reduzieren.

Die Autoreduktion von Am(V) und Am(VI) erfolgt nach den Gleichungen:



Die Reduktion von Am(VI) ist eine Reaktion 0. Ordnung in Bezug auf Am(VI) und 1. Ordnung in Bezug auf die Gesamtkonzentration an Am in im HClO_4 .

Die Reduktionsrate beträgt ca. 5%/h und ist in HNO_3 sogar noch um einen Faktor 1.5 bis 2 höher als in anderen Mineralsäuren.

Eine Stabilisierung von Am(VI) ist in 12m HClO_4 möglich, da die radio-lytischen Spezies in diesem Fall Cl_2 und ClO_2 sind, die Am(V) und Am(VI) nicht reduzieren.

Am(VI) hat also in wässrigen Mineralsäuren eine Lebensdauer von nur einem Tag, was die Präparation der entsprechenden Verbindungen (vergl. Kap. 8.2.) wesentlich erschwert.

6.2. Darstellung von $M_{2x+1}AmO_2(CO_3)_{x+1}$ mit $M = NH_4^+$, Rb^+ und Cs^+

6.2.1. $NH_4AmO_2CO_3$

Aus 1 ml der Stammlösung (≈ 6 mg Am) wurde mit NH_3 das Hydroxid $Am(OH)_3$ gefällt und 2x mit dest. H_2O gewaschen. Den Niederschlag versetzte man mit einer Oxidationsmischung der Zusammensetzung 0.4m $(NH_4)_2S_2O_8$ /0.2m HNO_3 /0.04m $AgNO_3$ im Verhältnis 1:1:1. Nach 30-minütigem Erhitzen unter der IR-Lampe ($90^\circ C$) zeigte das Spektrum der Lösung reines Am(VI) (Abb.30).

Zu dieser Lösung wurde portionsweise festes Ammoniumcarbonat gegeben und der pH sehr langsam auf einen Wert von 6-7 erhöht. Bei diesem pH fiel ein weißer Niederschlag aus und das Spektrum dieses Produktes zeigte hauptsächlich Am(V) neben wenig Am(III) (Abb.31). Am(VI) scheint demnach also nur innerhalb eines schmalen pH-Bereiches stabil zu sein. Bei einem $pH > 4$ findet wahrscheinlich eine Reduktion des Am(VI) zu Am(V) statt, denn es konnte ausschließlich der Am(V)-Carbonatokomplex gefaßt werden.

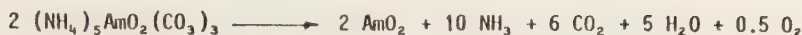
Bei Zugabe einer konzentrierten Ammoniumcarbonatlösung im Überschuß zu der Am(VI)-Lösung fällt ein dunkelbrauner Am(V)-Carbonatokomplex aus. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der in der Literatur beschriebenen Darstellungen von verschiedenen Kaliumamericyl(V)-Carbonaten (72)(75)(77)(78). Demzufolge entsteht bei langsamer $(NH_4)_2CO_3$ Zugabe das grauweiße Monocarbonat $KAmO_2CO_3$, dessen Gitterkonstanten bekannt sind (75). Bei Zugabe eines Überschusses an $(NH_4)_2CO_3$ bilden sich höhere Carbonatokomplexe der Zusammensetzung $K_3AmO_2(CO_3)_2$ bzw. $K_5AmO_2(CO_3)_3$. Diese Verbindungen sind dunkelbraun. Genaue Röntgendaten sind bisher nicht bekannt.

Bei der grauweißen Verbindung handelt es sich auf Grund der Röntgendatenvergleiche mit der entsprechenden K-Verbindung (76) um $NH_4AmO_2CO_3$. Die Ergebnisse der DTA-Untersuchung (51) lassen aber bei den dunkelbraunen Produkten den Schluß zu, daß es sich um höhere Carbonatokomplexe der Zusammensetzung $(NH_4)_5AmO_2(CO_3)_3$ handelt.

Einwaage: 1.90 mg $(NH_4)_5AmO_2(CO_3)_3$

Auswaage: 0.95 mg AmO_2

Bei 500°C wird folgende Reaktion angenommen:



MG = 543

MG=273

Das Verhältnis von Ein- und Auswaage beträgt 2.00, das der Molekulargewichte zueinander 1.98. Der Gewichtsverlust entspricht obiger Gleichung.

Die Bruttoformel des dunkelbraunen Produktes lautet somit $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$. Die Röntgendaten der dargestellten Verbindungen finden sich in Kap.6.3.2., während die Spektren der Produkte in 0.2 m HClO_4 in Kap.6.3.1. zu finden sind.

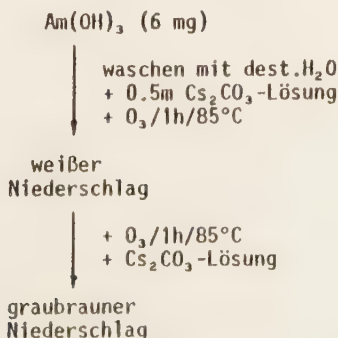
6.2.2. RbAmO₂CO₃

Aus 0.75 ml der Stammlösung ($\hat{=}$ 4.5 mg Am) wurde $\text{Am}(\text{OH})_3$ gefällt, mehrmals mit dest. H_2O gewaschen, in 0.5m Rb_2CO_3 -Lösung suspendiert und 1 h bei 90°C ozonisiert. Es fiel ein graubrauner Niederschlag aus, der abzentrifugiert und mit O_2 getrocknet wurde.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung in 0.2m HNO_3 zeigt Abb.32. In der Literatur findet sich die Beschreibung des Monocarbonates $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ (76).

6.2.3. CsAmO₂CO₃

Diese Substanz konnte analog der Rb-Verbindung dargestellt werden:



Auch dabei entstanden verschiedene Carbonatokomplexe, die nicht nur Unterschiede in der Farbe (weiß und braun) zeigten, sondern auch unterschiedliche Strichdiagramme aufwiesen (vergl. Abb.34 und 35). Die Gitterkonstanten des Monocarbonates sind in der Literatur angegeben (72).

6.3. Untersuchungen

6.3.1. Absorptionsspektroskopie

In Abb.30 wird das Spektrum der Lösung mit reinem Am(VI) gezeigt.

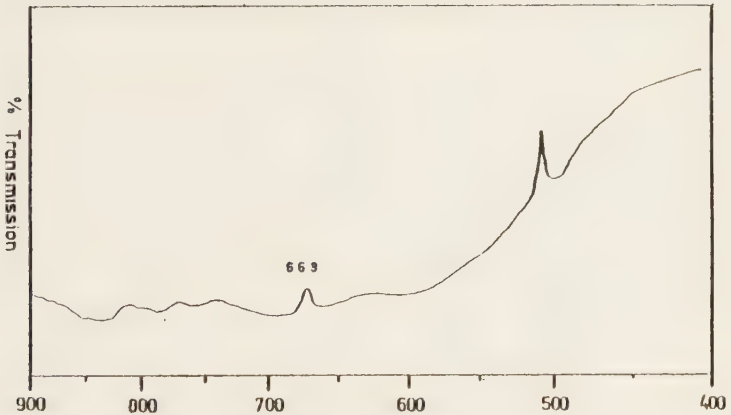


Abb.30 Am(VI) nach der Oxidation mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$

Die spektralphotometrischen Aufnahmen der in 0.2m HClO_4 gelösten Carbonatkomplexe zeigen hauptsächlich die typischen Am(V)-Linien (514, 719 nm). Sowohl das weiße $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ als auch der höhere braune Komplex $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ zeigen das gleiche Spektrum in 0.2m HClO_4 (Abb.31).

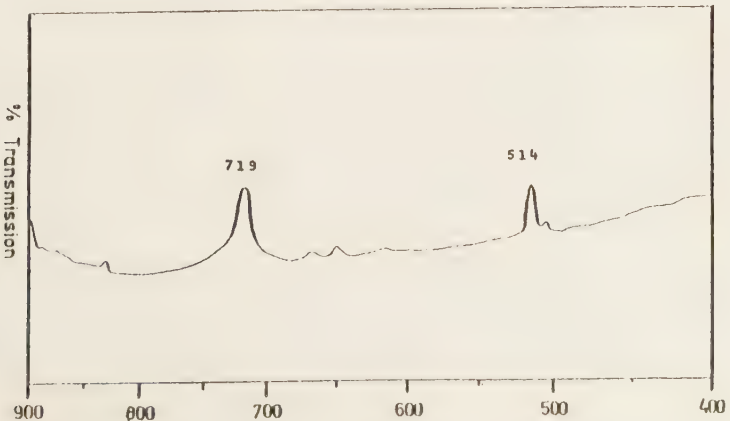


Abb.31 Absorptionsspektrum von $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ in 0.2m HClO_4

Bei den Verbindungen $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ und $\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$ zeigen die Spektren in Abb.32 und 33 neben wenig Am(III) und Am(VI) hauptsächlich Am(V) .

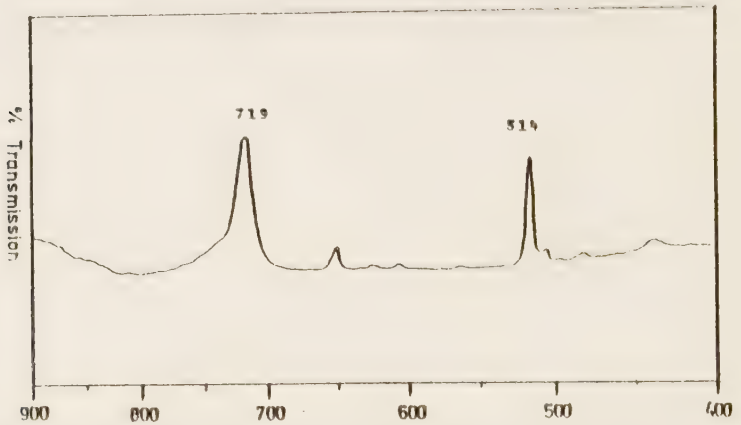


Abb.32 Absorptionsspektrum von $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ in 0.2m HNO_3

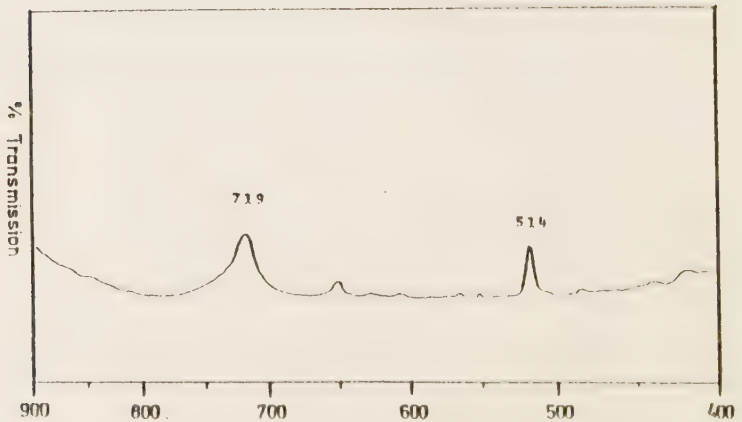


Abb.33 Absorptionsspektrum von $\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$ in 0.2m HNO_3

6.3.2. Röntgenpulveruntersuchungen

Die Röntgendaten der dargestellten weißen Carbonatokomplexe von NH_4^+ , Rb^+ und Cs^+ sind nicht nur untereinander vergleichbar (Abb.34), sondern stimmen auch mit den Literaturwerten der einfachen Komplexe von $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ und $\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$ Überein (75)(76).

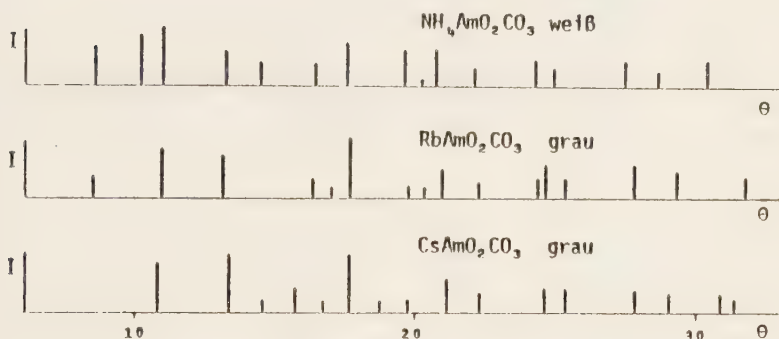


Abb.34 Vergleich der Strichdiagramme der dargestellten Americyl-Carbonatokomplexe

Die weißen bzw. grauen Produkte können daher als Monocarbonatokomplexe MAmO_2CO_3 mit $\text{M} = \text{NH}_4^+$, Rb^+ , Cs^+ identifiziert werden. Die Verbindungen wurden hexagonal indiziert.

Eine Gegenüberstellung des $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ mit den analogen Np- und Pu-Verbindungen ist in Abb.37 (Kap.7.2.2.) zu sehen.

Bei den braunen Substanzen handelt es sich wahrscheinlich um höhere Carbonatokomplexe mit der Stöchiometrie $\text{M}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{M}_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$.

Den Vergleich zwischen dem braunen NH_4^+ - und dem Cs^+ -Komplex zeigt Abb.35. Die braune $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Verbindung konnte hexagonal indiziert werden.

Die Röntgendaten der weißen $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ -Verbindung und des braunen höheren Carbonatokomplex finden sich in den Tabellen 21 und 22.

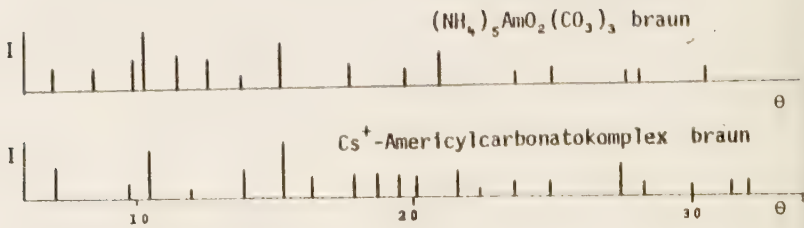


Abb.35 Vergleich der Strichdiagramme der dargestellten Verbindungen $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ und des braunen Cs^+ -Americylcarbonatokomplexes

Tabelle 21 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ weiß

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
8.55	80	5.19	5.17	002
10.20	90	4.35	4.40	100
10.95	100	4.06	4.05	101
13.25	60	3.36	3.35	102
16.40	30	2.73	2.72	103
17.60	70	2.55	2.54	110
19.70	60	2.29	2.28	112
20.30	20	2.22	2.23	104
20.80	60	2.17	2.15	201
22.20	30	2.04	2.05	113
24.40	40	1.87	1.97	105
25.05	30	1.82	1.81	114
27.75	40	1.66	1.66	210
28.75	20	1.60	1.60	115
30.70	30	1.51	1.51	205

System: hexagonal

Raumgruppe: $C6/mmc$

$$a = 5.09 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 10.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$V = 231.54 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 22 Auswertung der Röntgenaufnahme $(\text{NH}_4)_5\text{AsO}_2(\text{CO}_3)_3$ braun

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
13.20	50	6.74	6.70	011
17.10	50	5.16	5.19	002
19.40	60	4.53	4.57	101
20.20	100	4.39	4.39	110
22.10	60	4.04	4.02	111
24.80	50	3.60	3.58	102
26.80	20	3.34	3.33	120
30.00	80	2.97	2.98	030
35.00	30	2.56	2.56	130
39.00	20	2.30	2.31	104
41.40	60	2.18	2.18	041
46.80	20	1.94	1.94	034
49.40	30	1.85	1.84	223
54.60	30	1.68	1.68	150
55.60	20	1.65	1.65	310
62.20	20	1.49	1.49	036

System: hexagonal

$$a = 4.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

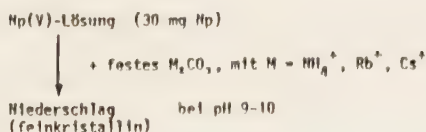
$$c = 10.29 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$V = 225.34 \text{ \AA}^3$$

7. ALKALINEPTUNYL(V) UND (VI)-CARBONATOKOMPLEXE

7.1. Darstellung von MNP_2O_3 , mit $\text{M} = \text{NH}_4^+$, Rb^+ und Cs^+

30 mg der gut charakterisierten Ausgangsverbindung $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vergl. Kap. 5) wurde in 1n HNO_3 aufgelöst und vorsichtig mit Hydroxylamin-Hydrochlorid unter der IR-Lampe versetzt. Die damit verbundene Reduktion des Np(VI) zu Np(V) ließ sich optisch an der Farbänderung der Lösung von gelb nach blaugrün verfolgen. Die Np(V) -Ausgangslösung wurde dann in etwa drei gleiche Portionen aufgeteilt und durch Zugabe der entsprechenden Alkalicarbonate in die Produkte nach folgendem Schema überführt:



In der Reihe der Ammonium-, Rubidium- und Caesium-Verbindungen ist eine Farbvertiefung zu beobachten:

Substanz	Farbe
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$	hellgrün
$\text{RbNpO}_2\text{CO}_3$	blaugrün
$\text{CsNpO}_2\text{CO}_3$	dunkelgrün

7.2. Untersuchungen

7.2.1. Absorptionsspektroskopie

Alle drei Produkte wurden nach dem Trocknen an Luft in 1n HClO_4 gelöst und routinemäßig spektrometrisch untersucht. Das Spektrum in Abb. 36 ist für alle drei Verbindungen charakteristisch und zeigt den typischen Np(V) -Peak bei 617 nm (vergl. Tabelle 3).

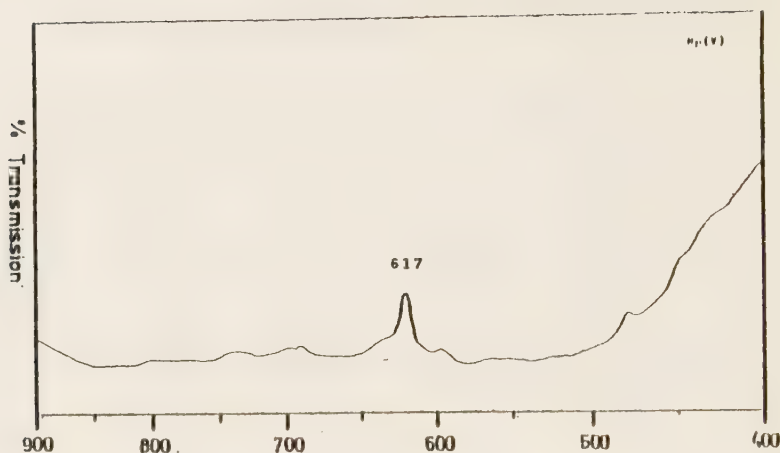


Abb.36 Absorptionsspektrum von Np(V) in verd. HCl

7.2.2. Röntgenpulveruntersuchungen

Die Röntgendaten vom Produkt $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ (Tabelle 23) wurden einerseits mit dem in der Literatur schon bekannten $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ (72) (75)(76) und andererseits mit dem in dieser Arbeit dargestellten $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ (vergl. Kap. 6.2.1.) verglichen. Die Strichdiagramme zeigt Abb.37.

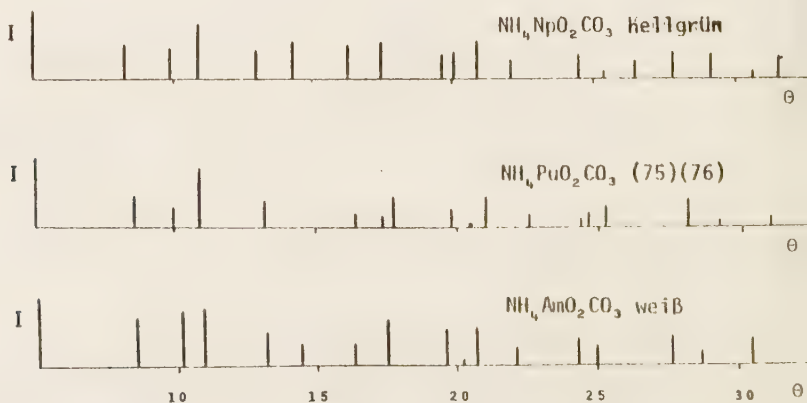


Abb.37 Strichdiagrammvergleich der Ammoniumactinyl-Carbonatkomplexe

Die Gegenüberstellung der entsprechenden Alkalicarbonatkomplexe des Np(V) mit denen des Am(V) (vergl. Kap. 6.2.), die als Ausgangsverbindungen für die Americyl-chlorokomplexe dienen, zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. (Abb.38). Entsprechende Plutoniumverbindungen wurden noch nicht dargestellt.

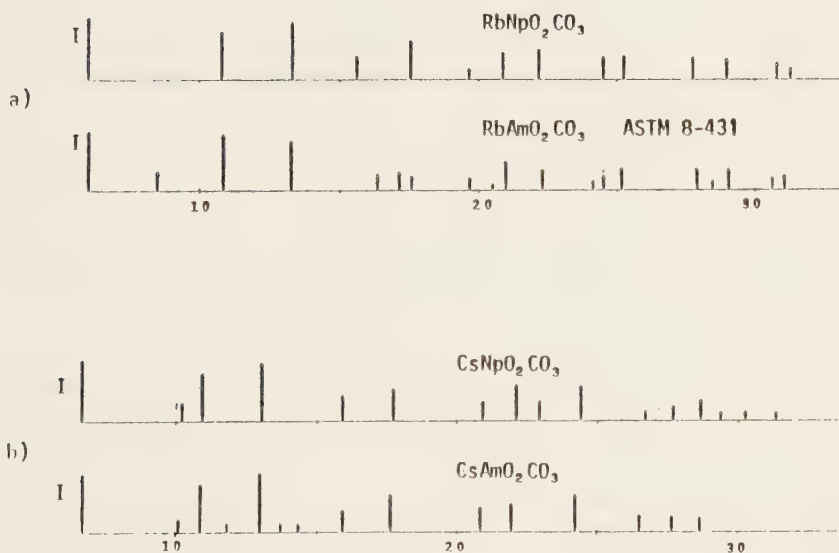


Abb.38 Vergleich der Strichdiagramme der dargestellten Rb-Neptunyl- bzw. Americyl-monocarbonatkomplexe (a) mit den entsprechenden Cs-Verbindungen (b).

Die Röntgendaten von $\text{RbNpO}_2\text{CO}_3$ und $\text{CsNpO}_2\text{CO}_3$ finden sich in Tabelle 25 und 26.

Bei der Darstellung der Alkalineptunyl-Carbonatokomplexe fanden sich keine Hinweise darauf, daß entsprechend dem höheren Am-Komplex $(\text{NH}_4)_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ (vergl. Kap.6.2.1.) analoge Verbindungen existieren (73)(74).

In Tabelle 23 sind die wichtigsten kristallographischen Daten der homologen Reihen auf einen Blick zusammengestellt:

Tabelle 23 Zusammenstellung der kristallographischen Daten (x = eigene Darstellung und Auswertung).

Verbindung	Kristall- klasse	a=b (Å)	c (Å)	v (Å)
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ (x)	hexagonal	5.11	10.41	235.41
$\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ (76)	hexagonal	5.09	10.39	233.12
$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ (x)	hexagonal	5.09	10.34	231.99
$\text{RbNpO}_2\text{CO}_3$ (x)	hexagonal	5.11	10.15	238.57
$\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ (76)	hexagonal	5.12	10.46	237.47
$\text{CsNpO}_2\text{CO}_3$ (x)	hexagonal	5.13	11.17	263.69
$\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$ (75)	hexagonal	5.123	11.538	262.25

Die Volumenkontraktion der Ammonium-actinylcarbonatokomplexe mit zunehmender Ordnungszahl veranschaulicht Abb.39:

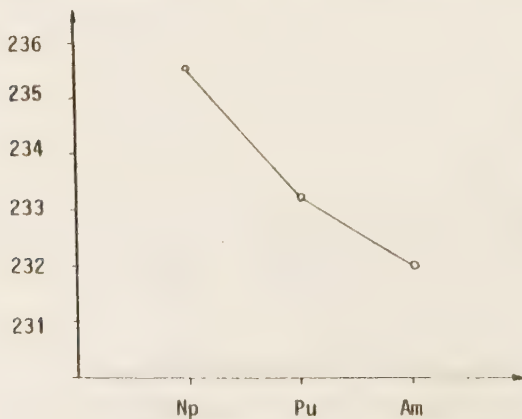


Abb.39 Volumenkontraktion

Tabelle 24 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NH}_4\text{NbO}_3\cdot\text{CO}_2$

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
8.45	70	5.25	5.20	002
10.05	50	4.42	4.42	100
10.80	100	4.11	4.07	101
13.15	50	3.39	3.37	102
16.35	60	2.74	2.73	103
17.80	70	2.54	2.55	110
19.60	50	2.30	2.29	112
20.00	60	2.25	2.24	104
21.85	70	2.17	2.16	201
22.10	40	2.05	2.06	113
24.30	40	1.87	1.87	203
26.40	30	1.74	1.73	006
27.80	50	1.65	1.65	211
29.10	30	1.59	1.59	212
30.45	20	1.52	1.52	205

System: hexagonal

Raumgruppe: $C6/mmc$

$$a = 5.11 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 10.41 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

$$V = 235.41 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 25 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{RbNbO}_2\text{CO}_3$

$2\theta_{\text{kor}}^{\text{r}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
21.80	80	4.07	4.08	101
26.50	100	3.36	3.38	102
32.50	40	2.75	2.74	103
35.20	60	2.55	2.56	110
39.50	20	2.28	2.30	112
41.00	50	2.17	2.17	201
44.50	50	2.04	2.04	202
49.60	40	1.84	1.83	114
51.60	40	1.77	1.75	006
55.60	30	1.65	1.65	211
58.50	30	1.59	1.59	212
61.00	30	1.52	1.52	205
62.60	20	1.48	1.48	300

System: hexagonal

$$a = 5.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 10.55 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$V = 238.57 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 26 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{CsNbO}_2\text{CO}_3$

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
20.20	30	4.42	4.44	100
21.60	80	4.13	4.13	101
25.90	100	3.47	3.47	102
31.70	40	2.84	2.85	103
35.10	50	2.56	2.56	110
41.50	30	2.18	2.18	201
44.00	60	2.06	2.06	202
45.50	30	1.99	2.00	105
48.70	60	1.88	1.88	114
53.10	20	1.72	1.72	106
55.20	20	1.66	1.66	211
57.20	30	1.61	1.61	212
58.60	10	1.57	1.57	205
60.40	10	1.53	1.53	213
62.60	10	1.48	1.48	300

System: hexagonal

$$a = 5.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c = 11.57 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$V = 263.69 \text{ \AA}^3$$

7.3. Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ (51)

Als Ausgangsverbindung fand $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vergl. Kap. 5.2.1.) Verwendung. Ein entscheidender Vorteil dieses Eduktes ist das Fehlen störender Fremdionen. Nach Auflösen in verd. HNO_3 und Zugabe von festem Ammoniumcarbonat fiel der dunkelgrüne Komplex $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ feinkristallin aus.

7.4. Untersuchung

7.4.1. Absorptionsspektroskopie

Ca. 4 mg des an der Luft getrockneten Pulvers wurde in verd. HClO_4 gelöst und spektrometrisch untersucht (Abb. 40).

Das Fehlen charakteristischer Np(IV)- bzw. Np(V)-Linien beweist das Vorliegen von Np(VI).

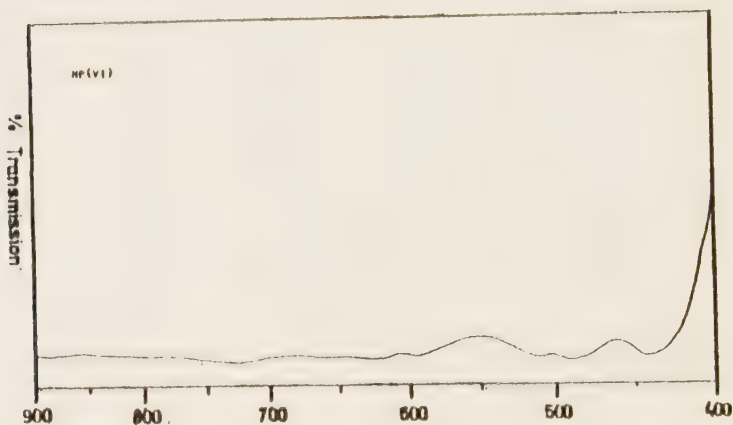


Abb.40 Absorptionsspektrum von Np(VI) in verd. HClO_4

7.4.2. Röntgenpulveruntersuchung

Abb.41 zeigt den Strichdiagrammvergleich dieses Produktes mit den analogen U- bzw. Pu-Verbindungen. Die Röntgendaten sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Die entsprechende Am-Verbindung wird in der Literatur nicht erwähnt und konnte auch nicht präpariert werden (vergl. Kap. 6.2. bzw. 6.3.1.). Im alkalischen Milieu findet die sofortige Reduktion des Am(VI) statt.

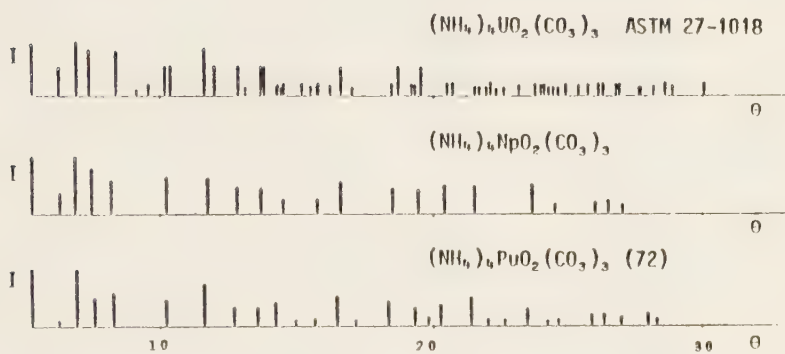


Abb.41 Strichdiagrammvergleich des dargestellten $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ mit Literaturdaten der analogen U- und Pu-Verbindungen

Tabelle 27 Auswertung der Röntgenaufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6.25	50	7.08	7.02	110
6.95	100	6.37	6.33	002
7.40	70	5.98	5.94	111
8.40	70	5.28	5.30	200
10.25	50	4.33	4.31	$\bar{2}02$
11.60	60	3.83	3.86	202
12.70	30	3.50	3.50	113
13.55	40	3.29	3.30	310
14.25	40	3.13	3.12	311
15.70	20	2.85	2.86	$\bar{2}04$
18.25	50	2.46	2.48	$\bar{1}33$
19.60	20	2.29	2.27	224
20.15	30	2.24	2.24	$\bar{4}22$
21.25	50	2.13	2.13	$\bar{2}25$
23.25	30	1.96	1.96	$\bar{4}24$
25.60	20	1.78	1.78	424
26.05	30	1.76	1.75	440
26.50	20	1.73	1.72	$\bar{4}42$

System: monoclin

$$a = 10.67 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

$$b = 9.36 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$c = 12.74 \pm 0.07 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ$$

$$\beta = 96.36^\circ$$

$$\gamma = 90.00^\circ$$

$$V = 1264.00 \text{ \AA}^3$$

8. ALKALITETRACHLORODIOXO-ACTINATE(VI)

8.1. Darstellung von $M_2AnO_2Cl_4$ mit $M = Rb^+, Cs^+$ und $An = Np^{6+}, Pu^{6+}$

Die Rubidium- und Caesiumneptunyl- bzw. Plutonylchloride wurden aus wässriger Lösung nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:



Die eingesetzten Mengen an Np-237 und Pu-239 bewegten sich zwischen 5-10 mg Substanz bezogen auf das jeweilige Actinid. Die feinkristallinen Produkte (Abb.42) wurden mit Xthanol von anhaftenden CsCl-Spuren gesäubert, unter Vakuum getrocknet (vergl. Abb.17) und analytisch (Kap.8.4.), spektrometrisch (Kap.8.5.1.) und röntgenographisch (Kap. 8.5.2.) untersucht.

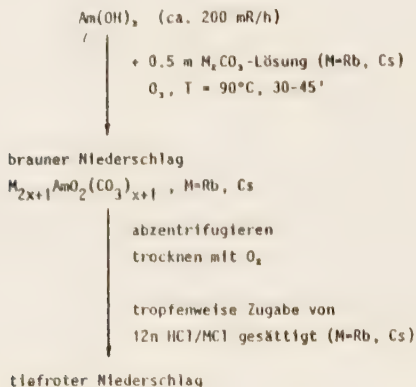
Verbindung	Farbe
$Rb_2NpO_2Cl_4$	grüngelb
$Rb_2PuO_2Cl_4$	gelbgrün
$Cs_2NpO_2Cl_4$	hellgelb
$Cs_2PuO_2Cl_4$	tiefgelb

Abb.42 Farben der dargestellten Actinylverbindungen

8.2. Darstellung von $M_2AmO_2Cl_4$ mit $M = Rb^+, Cs^+$

In der Literatur wird die Darstellung der roten Verbindung $Cs_2AmO_2Cl_4$ beschrieben (3)(4)(79). Hierbei gehen die Autoren von dem fünfwertigen Komplex $Cs_3AmO_2Cl_4$ aus und behandeln diesen mit überkonzentrierter HCl und CsCl und erhalten dann die rote sechswertige Verbindung (82).

Abweichend von diesem Darstellungsverfahren wurde der Chlorokomplex aus den entsprechenden Am(V)-Carbonatokomplexen dargestellt, deren Präparation in Kapitel 6 beschrieben ist. Sowohl die Darstellung der Rb- als auch der Cs-Verbindung kann nach folgenden Reaktionsschema beschrieben werden:



Im Falle der Caesiumverbindung entstand ein tiefroter Niederschlag. Vom Produkt wurden Absorptionsspektren (Kap. 8.5.1.) und Röntgenaufnahmen (Kap. 8.5.2.) angefertigt.

Das rote $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ behandelte man anschließend mit 12n HCl/CsCl und ließ es 3 h stehen. Der entstandene orangegelbe Niederschlag wurde getrocknet und ebenfalls geröntgt (Kap. 8.5.2.)

Bei der analogen Rubidiumverbindung entstand nach der Zugabe von 12n HCl/RbCl zu dem fünfwertigen Carbonat ein zweiphasiges Gemisch, das nach dem Zentrifugieren getrennt werden konnte. Zum einen war eine rote Verbindung $\text{Rb}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ entstanden, die getrocknet und geröntgt wurde, zum anderen eine gelbe Verbindung unbekannter Natur, deren Röntgenaufnahme mit derjenigen der orangegelben Caesiumverbindung gut übereinstimmte.

Von allen Produkten wurden Absorptionsspektren (Kap. 8.5.1.) und Röntgenaufnahmen (Kap. 8.5.2.) angefertigt.

8.3. Kristallzüchtung (80)

Mit dem Ziel geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung zur Verfügung zu haben, wurden zwei verschiedene Verfahren zur Präparation angewandt:

- a) Kristallzüchtung aus wässriger Lösung
- b) Gelkristallisation

Kristalle vom Verbindungstyp $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ konnten mit der Methode a) hergestellt werden. Dabei wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsverbindung $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vergl. Kap. 5) und CsCl getrennt in verd. bzw. konz. HCl aufgelöst und vorsichtig überschichtet (81). An der Phasengrenzfläche der beiden Komponenten (Abb.43) kam es nach ca. 4-6 d zur Ausbildung nadeliger, tiefgelber Kriställchen.

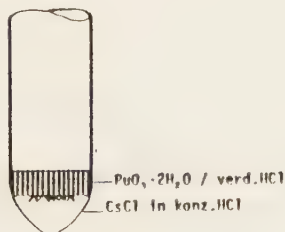


Abb.43 Kristallzüchtung aus wässriger Lösung

Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, kurz mit Äthanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Mit der Methode b) gelang die Darstellung von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$. Hierbei wurde von folgender Anordnung der einzelnen Komponenten ausgegangen (Abb.44):

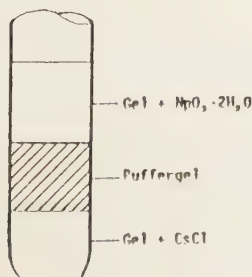


Abb.44

Gelkristallisation

Bei der Herstellung des Gels wurde von einer Mischung von $\text{H}_2\text{O}/\text{HOAc}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ im Verhältnis von 1:1:0.25 ausgegangen.

Nach ca. 1 Monat ließ sich eine leichte Trübung des Puffergels feststellen, nach weiteren 6 Wochen bildeten sich kleine nadelige, gelbe Kriställchen. Nach der Abtrennung vom Gel wurden diese vorsichtig mit Äthanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Während die Kristallzüchtung nach a) wesentlich schneller zu Ergebnissen führt, besitzt die Methode b) den Vorteil, daß die Kristalle langsamer wachsen können und somit über einen besser ausgebildeten Habitus verfügen. Allerdings hat dabei die α -Strahlung auf die Wachstumsprozesse des Kristalls eine sicherlich nicht unerhebliche Wirkung, die noch genauerer Untersuchung bedarf.

8.4. Chemische Untersuchung

Analyse

Zur Sicherstellung der Stöchiometrie der $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ - und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ -Kristallfraktionen wurde versucht die jeweiligen Verbindungen im Mikromaßstab quantitativ zu analysieren.

Tabelle 28 zeigt den Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Werte in Gew.%.
.

Tabelle 28 Vergleich der Analysenwerte (Mittelwerte) der dargestellten Np- und Pu-Komplexe mit den berechneten Werten

Ion	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$		$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$	
	exp. Gew.%	ber. Gew.%	exp. Gew.%	ber. Gew.%
Np	36.7	35.0		
Pu			36.9	35.2
Cs	41.4	39.3	41.7	39.2
Cl	21.9	20.9	22.3	20.9

Np^{6+} und Pu^{6+} wurden reduziert und als Dioxide gewogen. Cl^- wurde als AgCl und Cs^+ als Cs_2SnCl_6 bestimmt. Aus den Doppelbestimmungen wurde jeweils ein Mittelwert gebildet.

Der relativ große Fehler bei allen quantitativen Bestimmungen von ca. 5-6 % läßt sich auf die kleine Substanzmenge von 5-10 mg und auf die Ausführung der Analysen in der Glovebox zurückführen. Trotzdem war es möglich durch Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten das Vorliegen der fünfwertigen Komplexe auszuschließen, und die Stöchiometrie der sechswertigen Verbindung zu bestätigen.

8.5. Physikalische Untersuchungen

8.5.1. Absorptionsspektroskopie

Zur Kontrolle der VI-wertigen Oxidationsstufe wurde von allen dargestellten Chlorokomplexen optische Absorptionsspektren im Bereich 850-400 nm angefertigt. Beim Np(VI) befindet sich die intensivste Spektrallinie (1223 nm) außerhalb des Meßbereichs. Da die anderen Oxidationsstufen IV und V über charakteristische Banden im untersuchten Bereich verfügen (vergl. Tabelle 3), beweist das linienlose Spektrum von $\text{Rb}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (Abb.45) das alleinige Vorliegen von Np(VI).

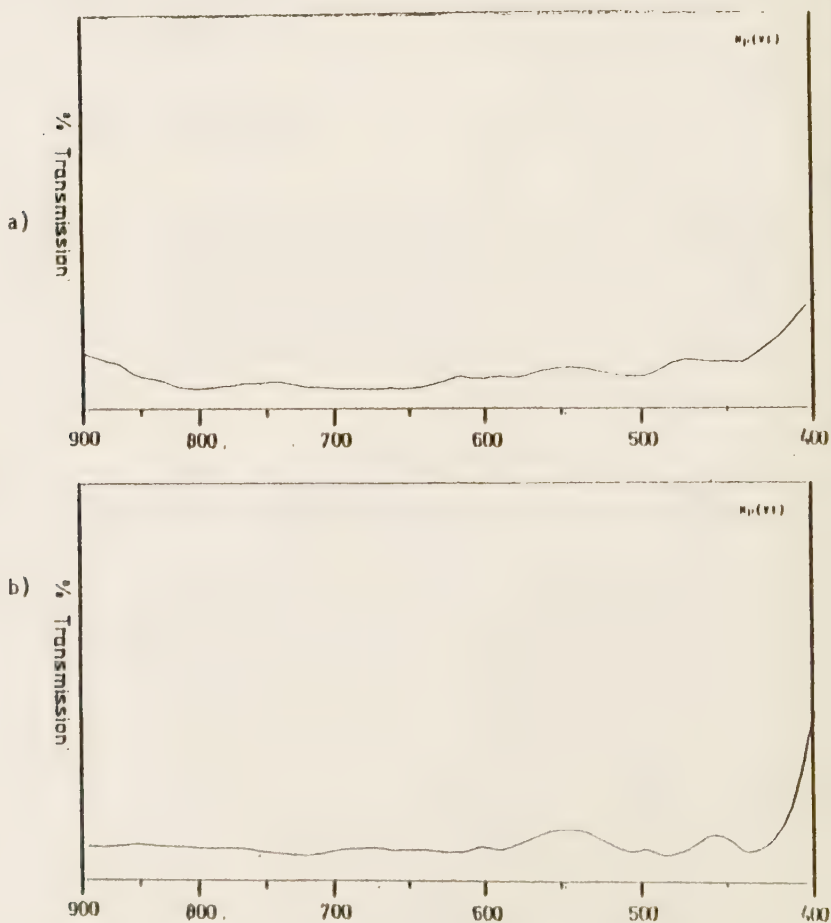


Abb.45 Absorptionsspektrum von $\text{Rb}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (a) und $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (b)

Die Absorptionsspektren der grüngelben bzw. tiefgelben Verbindungen $\text{Rb}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (Abb.46) lassen deutlich die für den VI-wertigen Zustand charakteristische Spektrallinie bei 830 nm erkennen. Der Vergleich mit Tabelle 3 zeigt außerdem, daß keine nennenswerten Verunreinigungen anderer Oxidationsstufen vorliegen.

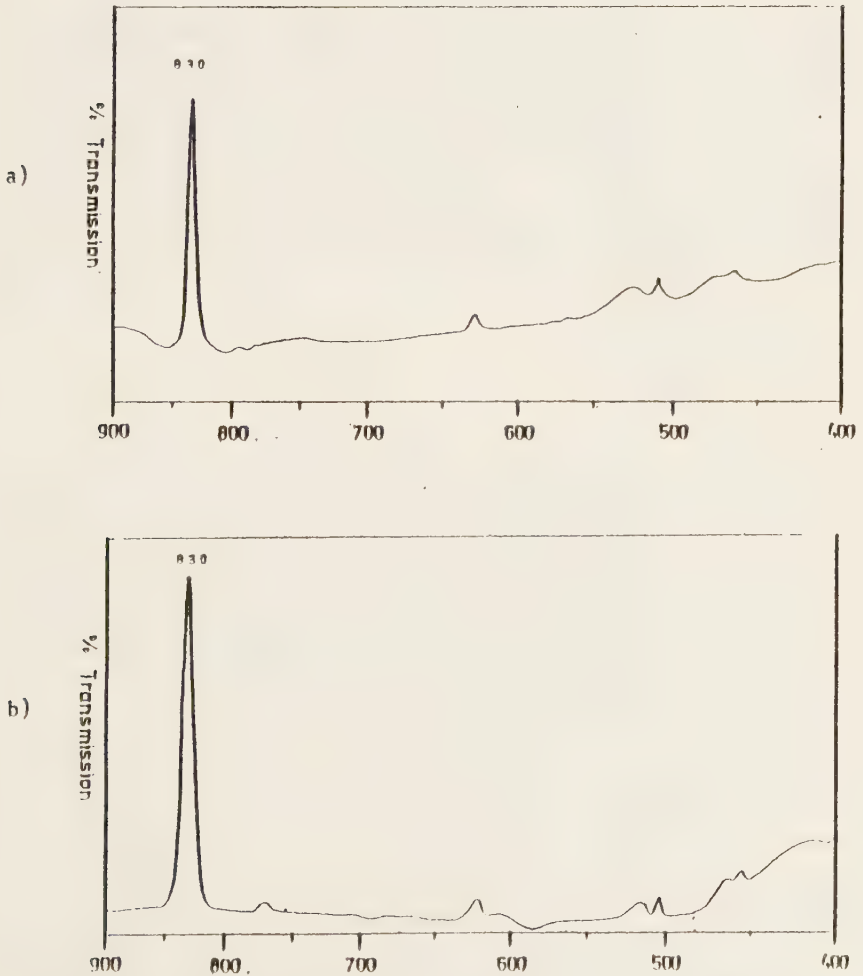


Abb.46 Absorptionsspektrum von $\text{Rb}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (a) und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (b)
Lösungsmittel: 0.2m HNO_3

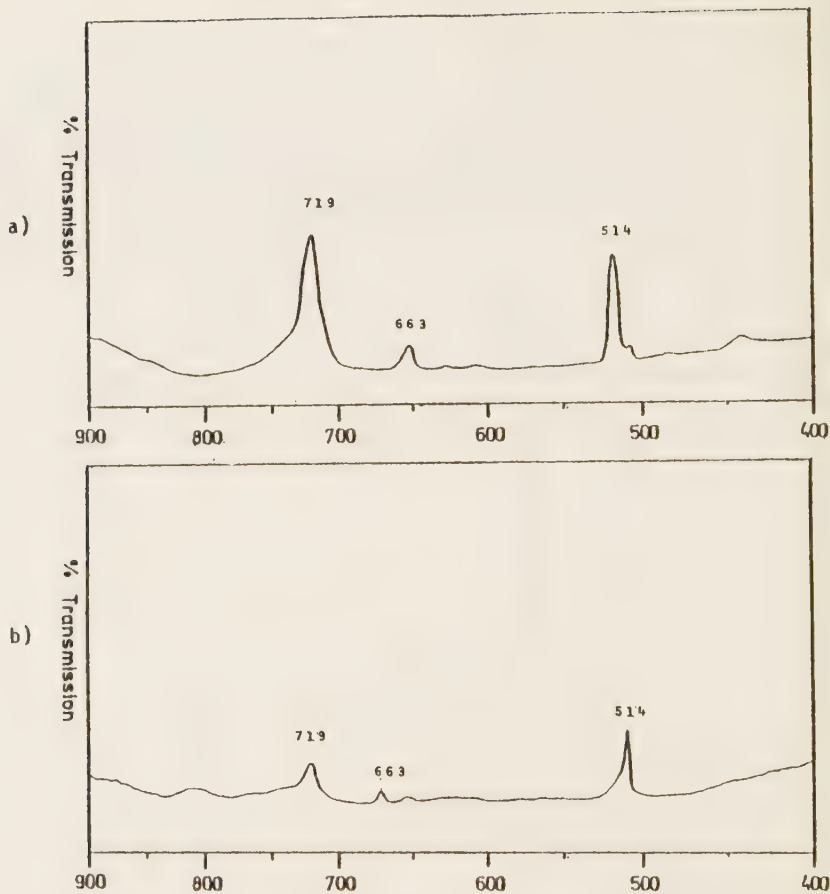


Abb.47 Absorptionsspektren der dargestellten roten Verbindungen $\text{Rb}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ (a) und $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ (b) in 0.2m HNO_3

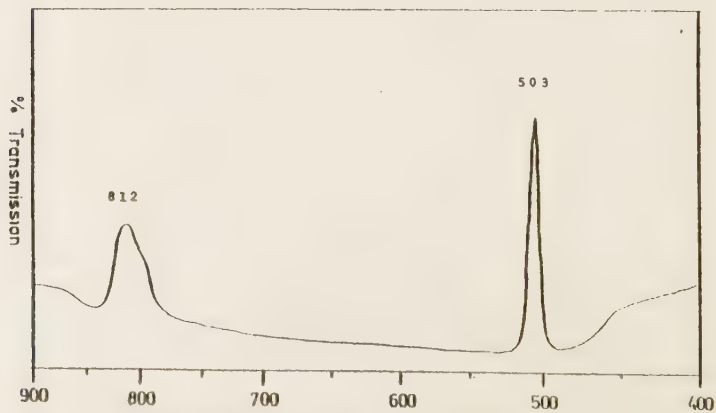
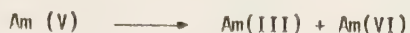


Abb.48 Oberstehende Am-Lösung in 0.2m HNO_3

Die Verhältnisse bei den entsprechenden Chlorokomplexen des Americiums sind komplizierter. Im Spektrum der dunkelroten Cs-Verbindung bzw. der tiefroten Rb-Verbindung (Abb.47) tritt neben AmVI auch AmV in Erscheinung. Diese Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die Disproportionierung



durch die Bildung des sehr stabilen Am(VI)-Chlorokomplexes nach rechts verschoben wird. Im Spektrum der überstehenden Lösung (Abb.48) findet sich demzufolge ausschließlich Am(III). Anhand der Absorptionsspektren läßt sich das Vorliegen der sechswertigen Am-Verbindung dadurch beweisen, daß sich sofort nach dem Auflösen der roten Produkte mit 0.2m HNO₃ die Reduktion des Am(VI) zu Am(V) durch die vorhandenen Cl⁻-Ionen katalysiert, einsetzt. Daher sind neben der Am(VI)-Linie (663 nm) auch die Am(V)-Peaks (719, 514 nm) im Spektrum (Abb. 47) zu sehen.

8.5.2. Kristallspektren

Wichtig war nicht nur die spektralphotometrische Untersuchung der pulverförmigen Produkte auf das Vorliegen der VI-wertigen Oxidationsstufe. Von großem Interesse war auch die Frage, ob und wie lange in den dargestellten Kristallen (Kap.8.3.) von Cs₂NpO₂Cl₄ und Cs₂PuO₂Cl₄ der (VI)-wertige Zustand stabil sein würde. Zu diesem Zweck wurden aus den jeweiligen Kristallfraktionen Kriställchen herauspräpariert, die für die Untersuchung am Spektrometer (Beckmann MS 1206) ausreichend dünnwandig waren. Wegen der α-Strahlung wurden sie in rechteckige Quarzkapillaren (ø 0.2 - 1 mm) eingeschweißt.

Die Spektren (Abb. 49) wurden ca. 3 Monate nach der Darstellung dieser Verbindungen angefertigt. Etwa im gleichen Zeitraum lag auch die Strukturuntersuchung dieser Kristalle.

Aus dem Vergleich der gemessenen Linienlagen mit Tabelle 3 läßt sich feststellen, daß in beiden Festkörpern die Actinidenionen noch im (VI)-wertigen Zustand waren. Peaks anderer Oxidationsstufen konnten nicht identifiziert werden.

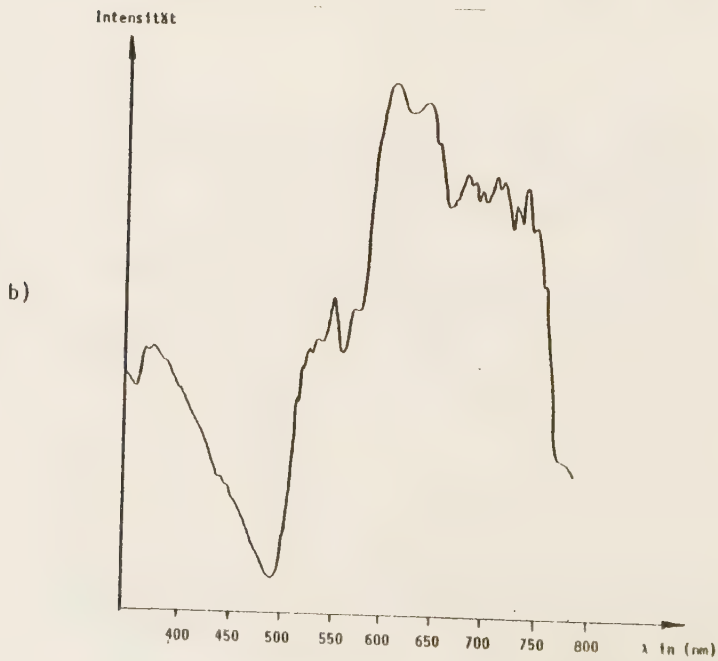
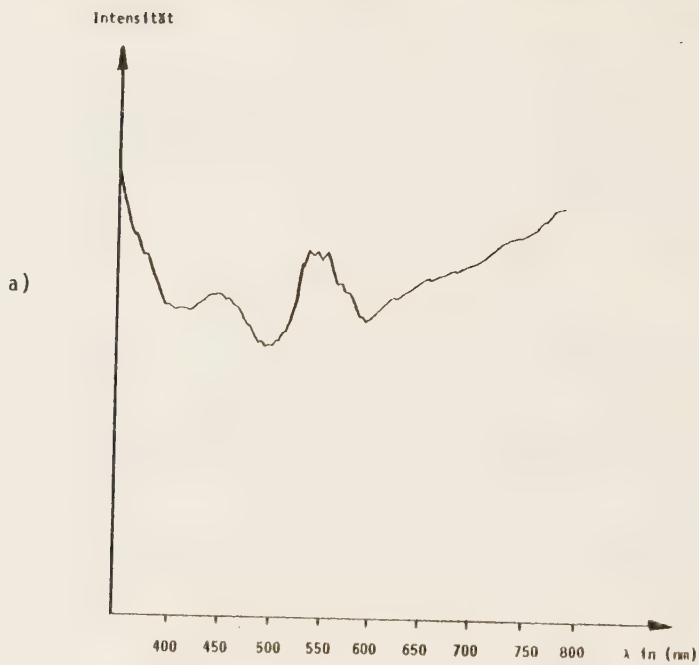


Abb.49 Kristallspektren von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (a) und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (b)

8.5.3. Röntgenpulveruntersuchungen

Von den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ sind Röntgendaten in der Literatur zu finden. Während aber bei den in dieser Arbeit dargestellten Cs-Chlorokomplex von Np und den ASTM-Daten (1)(5b) von U und Np gute Übereinstimmung herrscht (Abb.50), lassen sich die Röntgendaten der dargestellten roten Verbindung $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ nicht mit den von Bagnall(3)(4) beschriebenen kubischen und monoklinen Salzen gleichen Typs vergleichen (Abb.51). Auch der Vergleich mit den bekannten fünfwertigen Komplexen von Np und Am (1)(3)(4) zeigt keine Gemeinsamkeiten.

Beim $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ fehlen Vergleichsdaten in der Literatur.

Die Gegenüberstellung der dargestellten Reihe $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ - $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ - $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ verdeutlicht Abb.52. Tabelle 30 und 31 zeigen die Röntgendaten von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ aus den Pulveraufnahmen. Zu den Gitterkonstanten und Kristallsystem siehe Kap. 8.5.4. mit der Strukturuntersuchung dieser beiden Substanzen.

Die entsprechende Am-Verbindung wurde analog indiziert. Die dazugehörigen Daten finden sich in der Tabelle 32.

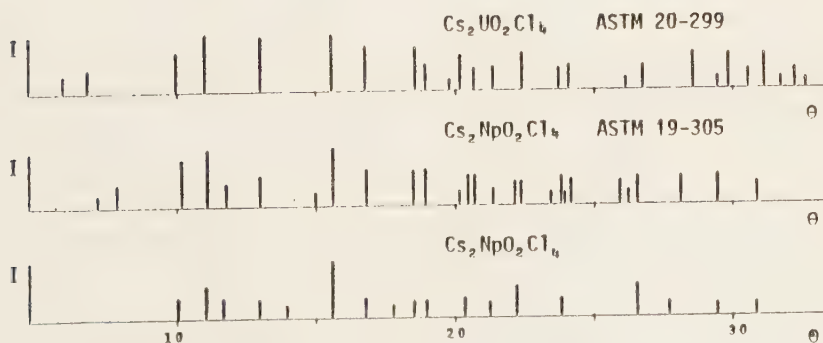


Abb.50 Strichdiagrammvergleich zwischen dem dargestellten Komplex $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und den ASTM-Daten der entsprechenden U- und Np-Verbindung (1)(5b)

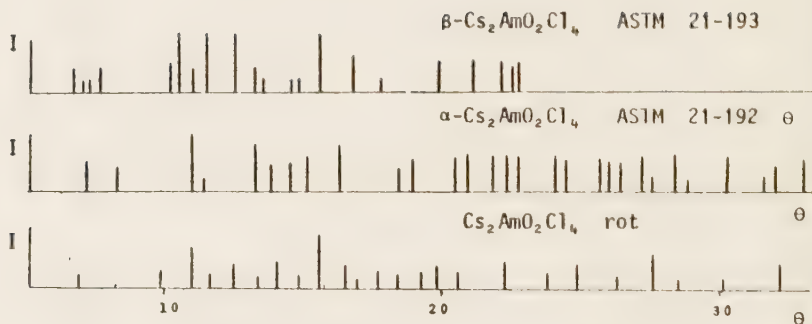


Abb.51 Strichdiagrammvergleich zwischen dem dargestellten roten $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ -Komplex und den ASTM-Daten der analogen Am-Verbindungen (3)(4)

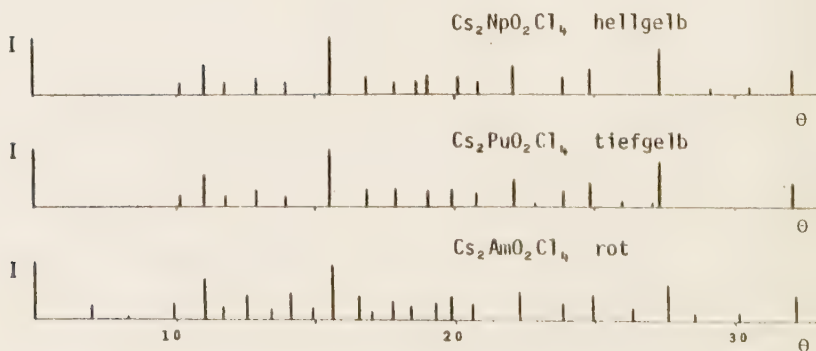


Abb.52 Die dargestellten Caesiumactinylchloro-Komplexe

Ebenfalls monoklin indiziert wurden die Rb-Komplexe von Np(VI), Pu(VI) und Am(VI). Als Referenzsubstanz diente die Analogverbindung $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (83). Die Gegenüberstellung der Strichdiagramme zeigt Abb. 53. Die Röntgendaten sind aus den Tabellen 33-35 zu ersehen.

Die c-Achse der Rb-Verbindungen ist im Vergleich zu den Cs-Komplexen etwa halbiert. Das könnte eine Folge der unterschiedlichen Ionenradien von Rb^+ (1.47 Å) und Cs^+ (1.67 Å) sein.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten röntgenographischen Daten der homologen Rb- und Cs-Komplexe bringt Tabelle 29.

Für die gelben Chlorokomplexe des Am konnten keine geeigneten Vergleichsdaten gefunden werden. Abb. 54 zeigt die beiden Strichdiagramme der Rb- bzw. Cs-Verbindung, Tabelle 36 und 37 die Auswertung der Röntgenaufnahmen. Eine Indizierung wurde nicht vorgenommen.

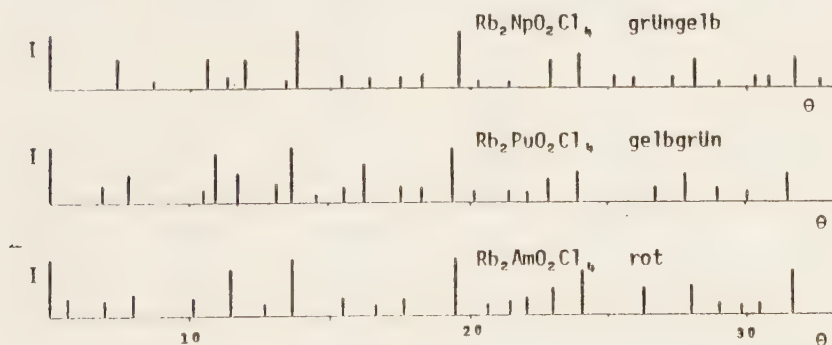


Abb. 53 Strichdiagrammvergleich der dargestellten Rubidiumactinyl-chloro-Komplexe

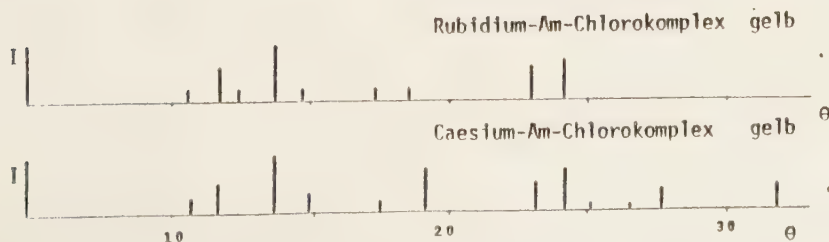


Abb. 54 Strichdiagrammvergleich der gelben Rubidium- und Caesium-Americium-Chloroverbindungen

Tabelle 29 Übersicht über die Röntgenpulverdaten der dargestellten Alkaliactinylchloro-Komplexe

Verbindung	System	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Rb ₂ NpO ₂ Cl ₄	monoklin	11.53	7.48	5.65	99.20	481.01
Rb ₂ PuO ₂ Cl ₄	monoklin	11.60	7.42	5.50	100.10	466.20
Rb ₂ AmO ₂ Cl ₄	monoklin	11.50	7.39	5.65	97.33	464.44
Cs ₂ NpO ₂ Cl ₄	monoklin	11.95	7.65	11.67	99.67	1051.68
Cs ₂ PuO ₂ Cl ₄	monoklin	11.91	7.61	11.63	99.16	1046.11
Cs ₂ AmO ₂ Cl ₄	monoklin	12.01	7.51	11.73	100.48	1040.34

Tabelle 30 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
19.9	70	4.46	4.48	$\bar{1}12$
21.5	50	4.13	4.13	211
23.4	30	3.80	3.80	202
26.1	40	3.41	3.41	013
28.1	30	3.17	3.17	022
31.1	100	2.88	2.87	004
33.3	40	2.69	2.69	222
37.2	30	2.42	2.42	$\bar{4}13$
38.2	30	2.36	2.36	500
40.4	50	3.23	3.23	501
43.2	50	2.09	2.09	$\bar{5}13$
44.4	40	2.04	2.05	224
47.8	60	1.90	1.90	404
49.6	40	1.84	1.84	106
55.0	60	1.67	1.67	143
58.6	100	1.58	1.58	$\bar{3}17$
61.4	10	1.51	1.51	$\bar{7}23$
64.2	10	1.45	1.45	$\bar{2}08$
68.6	50	1.36	1.36	$\bar{5}36$

System: monoklin

$$a = 11.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 7.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 11.67 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99.67 \pm 0.05^\circ$$

$$V = 1051.68 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 31 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
19.4	30	5.87	5.86	200
21.2	60	4.58	4.59	012
23.3	30	4.19	4.18	211
25.4	40	3.82	3.82	$\bar{1}$ 03
28.6	30	3.51	3.50	$\bar{3}$ 02
30.6	100	3.13	3.14	$\bar{1}$ 22
32.9	40	2.92	2.93	400
35.1	40	2.72	2.73	$\bar{3}$ 21
37.2	30	2.56	2.55	030
39.7	40	2.42	2.42	131
43.9	20	2.27	2.27	$\bar{5}$ 11
47.3	60	2.07	2.07	314
49.4	10	1.92	1.92	430
50.8	40	1.85	1.84	106
54.8	50	1.80	1.80	$\bar{4}$ 33
56.7	10	1.68	1.68	$\bar{6}$ 23
59.1	10	1.62	1.62	$\bar{1}$ 17
63.7	80	1.56	1.56	$\bar{6}$ 31
68.2	50	1.46	1.46	$\bar{2}$ 45

System: monoklin

$$a = 11.91 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$b = 7.61 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c = 11.63 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99.16 \pm 0.05^\circ$$

$$V = 1046.11 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 32 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$ rot

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
19.8	40	4.48	4.49	$\bar{1}12$
22.0	80	4.04	4.07	112
23.4	30	3.80	3.80	202
24.8	50	3.59	3.58	120
26.6	20	3.35	3.36	121
28.2	50	3.16	3.17	220
29.8	20	3.00	2.99	$\bar{4}01$
31.1	100	2.88	2.88	004
33.0	50	2.71	2.72	320
34.0	20	2.64	2.62	$\bar{2}14$
35.4	40	2.53	2.53	114
36.6	30	2.46	2.45	402
38.6	40	2.33	2.33	412
39.6	50	2.28	2.28	$\bar{4}04$
41.2	40	2.19	2.19	105
44.5	60	2.04	2.04	224
47.3	30	1.92	1.92	006
49.9	50	1.83	1.83	611
52.6	20	1.74	1.74	234
52.4	60	1.66	1.66	325
57.0	10	1.62	1.62	306
60.2	10	1.54	1.54	524
64.2	50	1.45	1.45	$\bar{1}52$
69.0	30	1.36	1.36	$\bar{6}42$
73.4	20	1.29	1.29	$\bar{5}19$

System: monoklin

$$a = 12.01 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.48 \pm 0.08^\circ$$

$$b = 7.51 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$V = 1040.34 \text{ \AA}^3$$

$$c = 11.73 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

Tabelle 33 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Rb}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
14.3	50	6.15	6.20	110
17.3	10	5.13	5.19	$\bar{1}01$
21.2	50	4.27	4.25	$\bar{1}11$
22.5	20	3.95	3.96	111
23.9	50	3.72	3.72	201
26.3	10	3.33	3.33	310
27.1	100	3.30	3.32	211
30.7	20	2.91	2.90	301
32.7	20	2.74	2.74	311
34.9	20	2.57	2.57	$\bar{1}12$
36.5	20	2.46	2.46	030
39.1	100	2.30	2.31	321
40.5	10	2.23	2.23	022
42.5	10	2.12	2.12	122
45.7	50	1.99	1.98	222
47.8	60	1.90	1.90	331
50.3	20	1.81	1.81	$\bar{6}11$
51.7	20	1.77	1.77	013
54.5	20	1.68	1.68	611
56.2	50	1.63	1.63	023

System: monoklin

$$a = 11.53 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$b = 7.48 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 5.65 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99.20 \pm 0.07^\circ$$

$$V = 481.01 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 34 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Rb}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
14.2	40	6.28	6.25	110
15.6	50	5.64	5.69	200
20.4	30	4.33	4.35	201
22.3	50	3.97	3.99	111
23.7	50	3.75	3.76	211
26.4	40	3.38	3.39	310
26.9	100	3.32	3.32	211
29.1	10	3.06	3.07	121
30.8	40	2.91	2.93	301
32.8	40	2.73	2.73	311
35.2	40	2.55	2.55	411
36.4	30	2.47	2.47	112
38.9	100	2.32	2.32	321
40.9	20	2.24	2.24	022
42.4	20	2.14	2.14	122
43.6	20	2.06	2.06	231
45.6	40	1.99	1.99	222
47.8	50	1.89	1.89	331
53.1	30	1.72	1.72	431
55.6	40	1.65	1.65	213
57.8	30	1.60	1.60	711
60.1	20	1.54	1.54	223
62.5	40	1.49	1.49	432

System: monoklin

$$a = 11.60 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$b = 7.42 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$c = 5.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.1 \pm 0.06^\circ$$

$$V = 466.20 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 35 Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{Rb}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$

$2\theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	hkl
11.8	30	7.50	7.48	010
14.1	20	6.28	6.25	110
15.7	20	5.64	5.69	200
19.9	30	4.46	4.47	011
20.5	30	4.33	4.35	201
23.6	30	3.80	3.80	211
25.1	20	3.55	3.55	120
26.9	100	3.31	3.32	211
30.7	30	2.91	2.93	301
33.1	20	2.71	2.72	401
35.1	30	2.56	2.55	411
38.8	100	2.32	2.32	321
41.1	20	2.20	2.20	421
43.1	30	2.10	2.09	302
43.9	50	2.06	2.07	231
45.5	50	1.99	2.00	222
47.9	60	1.90	1.90	331
52.3	50	1.75	1.74	332
55.8	50	1.65	1.65	213
57.7	20	1.60	1.60	711
59.3	20	1.56	1.56	142
60.5	20	1.53	1.53	242
63.0	80	1.47	1.47	441
69.8	60	1.34	1.34	342
74.6	30	1.27	1.27	444
82.2	30	1.17	1.17	911

System: monoklin

$$a = 11.50 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$b = 7.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c = 5.65 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 97.33 \pm 0.06^\circ$$

$$V = 464.44 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 36 Auswertung der Röntgenaufnahme der gelben Rubidium-americylverbindung

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}
21.2	20	4.19
23.3	60	3.82
24.7	20	3.60
27.3	100	3.27
29.3	20	3.05
34.6	20	2.59
37.0	20	2.43
45.7	60	1.99
48.1	70	1.89

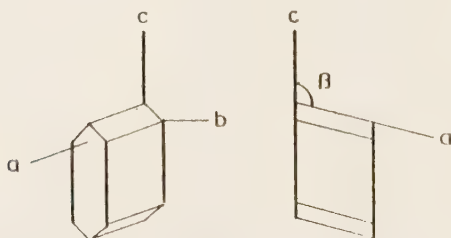
Tabelle 37 Auswertung der Röntgenaufnahme der gelben Caesium-americylverbindung

$2 \theta_{\text{obs}}$	I/I_0	d_{obs}
21.6	30	4.11
23.4	60	3.80
27.0	100	3.30
30.6	40	2.92
34.6	20	2.59
38.4	80	2.34
45.6	50	1.99
47.6	60	1.91
49.4	20	1.85
52.2	10	1.75
54.4	30	1.69
55.8	40	1.65
61.0	20	1.52
62.6	30	1.48
69.4	50	1.35

8.5.4. Röntgenkristalluntersuchungen

Komplexverbindungen vom Typ $\text{Cs}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_4$, wobei An = sechswertige Actinidenionen sind, wurden bereits für Uran (6), Neptunium (1) und Americium (3)(4) dargestellt. Jedoch nur im Falle des $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ist die Kristallstruktur untersucht worden (5).

In der vorliegenden Arbeit gelangen die Darstellungen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ in Form von Kristallen, die für eine Strukturuntersuchung geeignet waren. Die optische Vermessung der hellgelben, nadeligen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ -Kristalle am Zweikreisgoniometer ergab folgenden Habitus:



Die Flächen der ebenfalls nadeligen, aber tiefgelben $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ -Verbindung waren weniger gut ausgeprägt, sodaß keine optische Vermessung vorgenommen werden konnte. Die Auswertung der Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigte, daß bei beiden Verbindungen kein Einkristall vorlag. Das Aussehen der Reflexe ließ eher auf ein Mosaikspread schließen...

Die am AED ermittelten endgültigen Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle (I-Zelle) der beiden Chlorokomplexe lauten:

	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$
a (Å)	11.878 ± 0.003	11.867 ± 0.004
b (Å)	7.693 ± 0.010	7.656 ± 0.012
c (Å)	11.582 ± 0.003	11.666 ± 0.008
β (°)	98.962 ± 0.019	99.475 ± 0.050

Transformation der monoklinen I- in die C-Zelle

Eine Übereinstimmung mit der Nomenklatur der International Tables (19) wird erhalten, wenn die innenzentrierte I-Zelle in eine basiszentrierte C-Zelle transformiert wird. Die Abb.55 zeigt die Beziehung zwischen den alten und neuen Achsen.

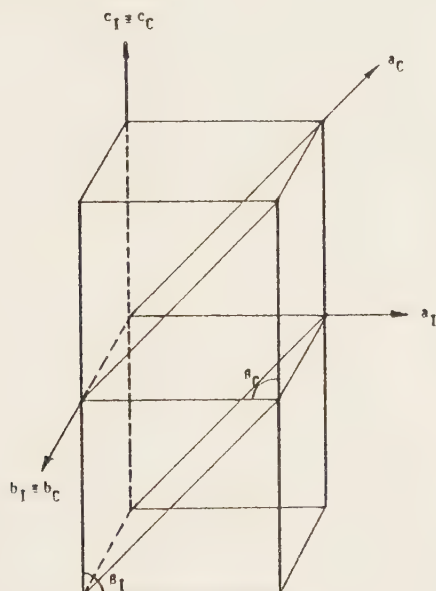


Abb.55 Beziehung zwischen der I- und C-Zelle

Bei der Umrechnung gilt:

$$a_C \equiv a_I - c_I$$

$$b_C \equiv b_I$$

$$c_C \equiv c_I$$

Die Gitterkonstanten der C-zentrierten Zelle berechnen sich daraus zu:

	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$
a (Å)	17.845	17.959
b (Å)	7.693	7.656
c (Å)	11.582	11.666
β (°)	138.836	139.323

In der Übersichtstabelle 39 werden die kristallographischen Daten der untersuchten Chlorokomplexe von Np und Pu mit den Werten der Verbindung $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ verglichen. Betrachtet man dabei das Volumen der Elementarzellen in Abhängigkeit des Actinidenions, so ergibt sich folgendes Bild (Abb.56):

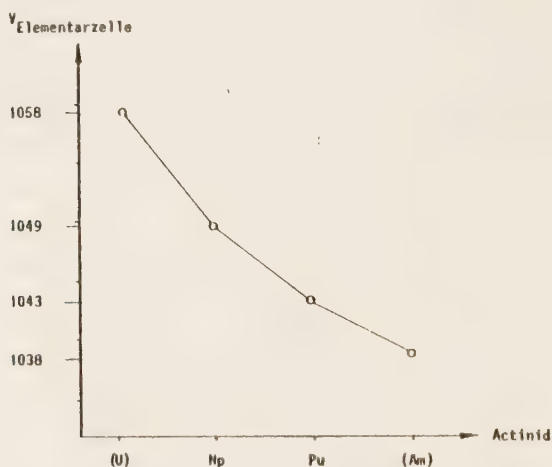


Abb.56 Volumenkontraktion der Elementarzelle

Um Vergleichswerte heranziehen zu können, wurde bei der U-Verbindung von dem doppelten Elementarzellenvolumen, bei der analogen Am-Verbindung von Pulverdaten ausgegangen.

Die Intensitätsmessung ergab bei der Np-Verbindung 2713 Reflexe, beim $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ 1100. Die Überprüfung auf allgemeine und spezielle Auslöschungsregeln (AR) ergab übereinstimmend für beide Produkte folgendes Bild:

- | | | |
|----|--------------|------------------|
| 1) | $h+k+l = 2n$ | für alle Reflexe |
| 2) | $h = 2n$ | für (h0l) |
| 3) | $l = 2n$ | für (h0l) |

AR 1 weist auf ein innenzentriertes I-Gitter hin, AR 2 und 3 bedeuten, daß eine Gleitspiegelebene senkrecht zu (010) hinzutritt, mit dem Gleitbetrag $a/2$ oder $c/2$. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten fiel auf Grund der weiteren Strukturberechnungen zugunsten von $c/2$. Die Raumgruppe in nicht reduzierter Darstellung ist demnach $I\ 2/c$.

Auf Grund des Wilson-Plots wurde zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe entschieden. Die konventionelle Aufstellung der Raumgruppe lautet C 2/c. Bei beiden Verbindungen war auch das Auftreten von Reflexen zu beobachten, die nach den Auslöschungsregeln eigentlich nicht vorhanden sein sollten, Dies deutet auf eine starke Pseudosymmetrie des Gitters hin. Die Zahl der Formeleinheiten wurde für beide Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ mit $N = 4$ berechnet (vergl. Kap.4.2.3.). Damit sind 4 Np^{6+} - bzw. 4 Pu^{6+} -, 8 Cs^+ -, 8 O^{2-} - und 16 Cl^- -Ionen in der Elementarzelle unterzubringen (Abb.57). Sowohl die Np^{6+} - als auch die Pu^{6+} -Zentralionen befinden sich auf speziellen Lagen (000) und $(00\frac{1}{2})$. Die Cs^+ -Ionen liegen in $(x0z)$, mit $x = z = 0.33$. Mit Hilfe der Differenzfouriersynthese war es möglich, die Positionen der leichteren Atome Chlor und Sauerstoff zu bekommen. Geht man von einer oktaedrischen Umgebung der Zentralionen Np^{6+} und Pu^{6+} mit jeweils 4 Cl^- - und 2 O^{2-} -Ionen aus, so gelangt man zu zwei voneinander verschiedenen Strukturmodellen, die sich im wesentlichen durch den Abstand Np-Cs bzw. Pu-Cs unterscheiden. Im Fall a) befindet sich das O^{2-} -Ion zwischen dem Zentralion und dem Cs^+ . Daraus errechnet sich ein theoretischer An-Cs Abstand ($\text{An}=\text{Np}^{6+}$, Pu^{6+}) von ca. 5 Å. Im Fall b) läge das Cl^- -Ion dazwischen, was einem Abstand von ca. 6 Å entspräche. Die Ionenradien der beteiligten Elemente sind in Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38 Ionenradien (19)

Ion	Radius (in Å)
U^{6+}	0.83
Np^{6+}	0.82
Pu^{6+}	0.81
Rb^+	1.47
Cs^+	1.67
Cl^-	1.81
O^{2-}	1.40

Aus der Berechnung der Abstandsvektoren der wichtigsten Patterson-maxima ergab sich 5.31 Å bei $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und 5.19 bei $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$.

Diese Werte wurden als Np-Cs bzw. Pu-Cs Abstände gedeutet und deshalb das Strukturmodell a) als das wahrscheinlichere angenommen.

Die wichtigsten Kriterien für die Güte der Strukturuntersuchungen waren ein chemisch vernünftiges Strukturmodell und der Richtigkeitsquotient. Zum Ende der Verfeinerung betrug der R-Wert der Np-Verbindung 9.5 % , der des Pu-Komplexes 15.0 %. Die relativ hohen Werte, besonders bei $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$, sind zum einen Teil auf den nadeligen Habitus der Kristalle und zum anderen auf die unregelmäßig ausgebildeten Kristallflächen zurückzuführen.

Aus den Untersuchungen ergab sich folgendes Bild (Abb.57):

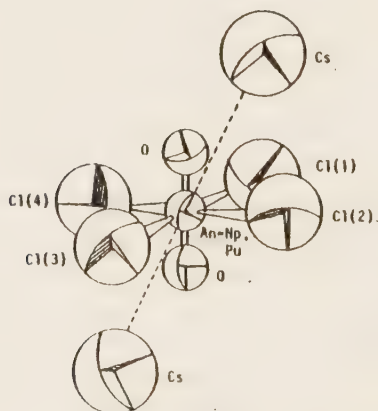


Abb.57 Koordinationspolyeder $(\text{AnO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$
mit $\text{An} = \text{Np}^{6+}, \text{Pu}^{6+}$

Sowohl bei der Verbindung $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ als auch bei $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ sind die (VI)-wertigen Zentralionen Np^{6+} und Pu^{6+} oktaedrisch von 4 Cl^- - und 2 O^{2-} -Ionen umgeben. Die O-Np-O bzw. O-Pu-O Gruppierungen sind linear. In der dazu senkrechten Ebene sind die 4 Cl^- -Ionen in Form eines verzerrten Quadrates angeordnet. Die 4 Np-Cl bzw. Pu-Cl Bindungslängen sind nicht gleich (vergl. Tabelle 41). Der Unterschied von 0.52 Å bei der Np-Verbindung und 0.34 Å beim Pu-Komplex läßt sich durch die Beeinflussung der relativ großen Cs⁺-Ionen erklären (vergl. Tabelle 38), die zwischen die Oktaeder $(\text{NpO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ und $(\text{PuO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ plaziert sind.

Die monokline Elementarzelle des Np- und Pu-Komplexes ist in Abb.58 dargestellt. (24).

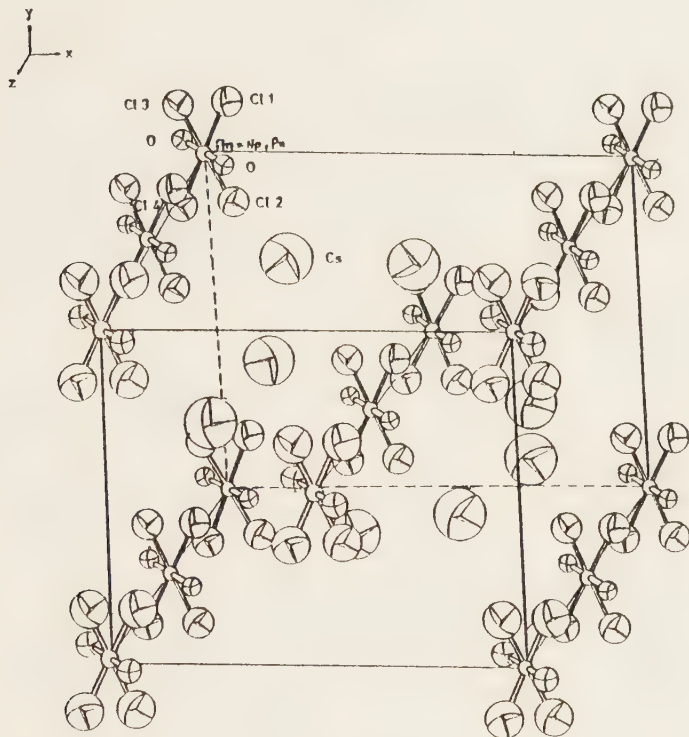


Abb.58 Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$

In der Tabelle 39 sind die Kristalldaten der untersuchten Np- und Pu-Verbindungen mit denen der Analogsubstanz $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ verglichen. Die Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zeigt Tabelle 40.

Eine Zusammenstellung der Gitterdimensionen, Bindungslängen und Valenzwinkel bringt Tabelle 41.

Die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ bzw. $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ sind in den Tabellen 42a-f bzw. 43a,b dargestellt.

Tabelle 39 Kristalldaten von $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (5), $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (x = eigene Untersuchungen)

	$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (5)	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (x)	$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (x)
Molekulargewicht	677.6	676.6	678.6
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterdimensionen			
a (Å)	11.92 ± 0.02	$11.87(8) \pm 0.003$	$11.86(7) \pm 0.010$
b (Å)	7.72 ± 0.02	$7.69(39) \pm 0.010$	$7.65(6) \pm 0.012$
c (Å)	5.83 ± 0.01	$11.58(2) \pm 0.003$	$11.66(6) \pm 0.010$
β (°)	99.40 ± 0.20	$96.96(29) \pm 0.019$	$99.47(5) \pm 0.050$
Elementarzellen- volumen (Å ³)	528.6	1049.2	1043.5
Auslöschungen		h+k+l=2n h=2n l=2n	h+k+l=2n h=2n l=2n
Kristallklasse	2/m	2/m	2/m
Raumgruppe	C 2/m	I 2/c	I 2/c
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	4	4
röntgenographische Dichte ρ	4.26	4.29	4.31
experimentelle Dichte ρ		4.05	
Zahl der ver- messenen Inter- ferenzen		2713	1100
Zahl der symmetrie- unabhängigen Interferenzen	162	897	292
Interner R-Wert	0.128	0.095	0.185

Tabelle 10 Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{Cs}_2\text{NdO}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ im Vergleich zu $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (5)

Atom	x/a	y/b	z/c	u11	u22	u33	u23	u13	u12
Np	0	0	0	0.0133	0.0132	0.0300	0.0100	0.0065	0.0020
Cs	0.3379	0.0059	0.3414	0.0332	0.0195	0.0496	0.0120	0.0155	0.0152
O	0.1000	0.0171	0.1111	0.0076	0.0001	0.0049	0.0069	0.0683	0.0836
Cl1	0.9039	0.2420	0.0916	0.0126	0.0412	0.0654	0.0011	0.0658	0.0017
Cl2	-0.3859	-0.2467	-0.6191	0.0312	0.0141	0.0061	0.0226	0.0060	0.0109
Pu	0	0	0	0.0481	0.0199	0.0136	0.0017	0.0742	0.0048
Cs	0.3383	0.0082	0.3426	0.0363	0.0138	0.0112	0.0060	0.0607	0.0003
O	0.1107	-0.0265	0.0989	0.0229	0.0001	0.0145	0.0018	0.0860	0.0011
Cl1	0.9017	0.2506	0.1201	0.0117	0.0001	0.0463	0.0007	0.0355	0.0022
Cl2	-0.3915	-0.2531	-0.5978	0.0500	0.0543	0.0237	0.0219	0.0138	0.0209
U	0	0	0						
Cs	0.1652	0	0.3211						
O	0.1016	0.2500	0.2066						
Cl	0.1168	0	0.2198						

Tabelle 41 Vergleich der Gitterdimensionen, Bindungslängen und Valenzwinkel von $\text{Cs}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_6$, mit An = U (5), Np (x) und Pu (x) (x-eigene Untersuchungen)

Gitterdimensionen		$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_6$	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_6$	$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_6$
Gitterkonstanten	a (Å)	11.92	11.87	11.86
	b (Å)	7.72	7.69	7.66
	c (Å)	5.83	11.58	11.67
	β (°)	99.40	96.96	99.47
Abstände in (Å)	An-O	1.81	1.66	1.60
	An-Cl(1)(3)		2.58	2.51
	An-Cl(2)(4)	2.62	3.10	2.85
	An-Cs	5.70	5.31	5.19
	Cs-O		3.53	3.45
	Cs-Cl(1)(3)		3.58	3.52
	Cs-Cl(2)(4)		3.41	3.25
	Cs-Cs		5.81	5.75
Kantenlängen des Oktaeders (AnO_2Cl_6) ²⁻	Cl(1)-O(1)	3.24	2.94	2.89
	Cl(1)-O(2)	3.14	3.07	3.04
	Cl(2)-O(1)		3.24	3.19
	Cl(2)-O(2)		3.36	3.24
	Cl(1)-Cl(2)		4.04	3.90
	Cl(2)-Cl(3)		3.97	3.85
Bindungswinkel (°)	O(1)-An-Cl(1)	91.8	88.9	86.5
	O-An-O	180	180	180

Tabelle 42a Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von $\text{Cs}_2\text{NdO}_2\text{Cl}_4$

2981c	2	0	0	2000	1982	1	5	0	974	1004	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	4	0	0	1451	1363	3	5	0	381	3894	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	6	0	0	3728	3327	5	5	0	630	817	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	8	0	0	1692	1476	7	5	0	557	374	-2	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	10	0	0	1135	1092	9	5	0	255	2206	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	12	0	0	2141	1755	11	5	0	698	730	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	14	1	1	170	1407	0	4	0	3771	2946	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	16	1	1	5595	4331	2	4	0	1227	1131	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	18	1	1	390	947	4	4	0	3347	3231	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	20	1	1	625	455	6	4	0	647	710	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	22	1	1	3567	2902	8	4	0	974	3231	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	24	1	1	0	374	976	10	4	0	773	749	-11	3	1	95	158	-8	4	0	93	137	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	26	1	1	0	202	302	12	4	0	773	749	-11	3	1	95	158	-8	4	0	93	137	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	28	1	1	5504	4515	14	4	0	266	2900	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	30	1	1	388	758	16	4	0	773	379	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	32	1	1	1705	1620	18	4	0	437	379	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	34	1	1	3541	4793	20	4	0	356	3392	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	36	1	1	357	326	22	4	0	104	975	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	38	1	1	307	278	24	4	0	139	777	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	40	1	1	1977	1357	26	4	0	1453	1502	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	42	1	1	1274	1194	28	4	0	559	586	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	44	1	1	913	813	30	4	0	98	490	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	46	1	1	910	997	32	4	0	104	58	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	48	1	1	555	91	34	4	0	104	58	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	50	1	1	1201	2673	36	4	0	2358	684	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	52	1	1	818	794	38	4	0	1051	742	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	54	1	1	219	120	40	4	0	1095	512	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	56	1	1	7725	6266	42	4	0	298	544	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	58	1	1	1864	1512	44	4	0	41	33	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	60	1	1	655	555	46	4	0	36	34	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	62	1	1	2997	2699	48	4	0	110	317	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	64	1	1	1399	1363	50	4	0	58	188	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	66	1	1	1007	944	52	4	0	130	182	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514
	68	1	1	1902	1501	54	4	0	143	182	-4	2	1	92	-45	-4	1	9	1	75	20	0	3	1	95	-514	0	3	1	95	-514

PAGE <

Tabelle 42b Beobachtete und berechnete Struktur faktoren

PAGE 2

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-10	2	2	2709	2990	6	4	2	169	-215	-4	8	2	2416	2041	-5	3	3	1278	1128
-8	2	2	133	-439	8	4	2	2262	1279	-2	8	2	1111	855	-3	3	3	2221	1285
-6	2	2	2900	1737	-11	5	2	1984	2180	0	8	2	999	1072	-1	3	3	74	-154
-4	2	2	7924	6773	-13	5	2	497	473	2	8	2	2101	2072	1	3	3	71	-333
0	2	2	888	1600	-7	5	2	629	890	-15	1	3	74	-216	3	3	3	140	-346
0	2	2	1319	-1139	-9	5	2	3398	3740	-13	1	3	57	-1053	5	3	3	81	-33
2	2	2	2758	3234	-5	5	2	1007	1001	-11	1	3	254	-72	7	3	3	85	393
4	2	2	2327	1754	-3	5	2	776	842	-9	1	3	1588	1234	9	3	3	108	185
6	2	2	1033	864	-1	5	2	3474	3629	-7	1	3	766	734	-14	4	3	94	373
8	2	2	2172	1327	3	5	2	950	927	-5	1	3	1305	-688	-12	4	3	92	258
10	2	2	333	104	3	5	2	465	406	-3	1	3	515	-1160	-10	4	3	63	-464
-15	3	2	569	857	7	5	2	2582	2030	-1	1	3	57	-209	-8	4	3	11	274
-13	3	2	2500	2769	7	5	2	921	661	1	1	3	42	670	-6	4	3	66	240
-11	3	2	569	483	9	5	2	205	108	3	1	3	116	465	-4	4	3	94	180
-9	3	2	630	748	-12	6	2	578	807	5	1	3	87	-54	-2	4	3	152	470
-7	3	2	4094	4550	-10	6	2	1699	1974	7	1	3	86	-273	0	4	3	76	11
-5	3	2	1274	1345	-8	6	2	206	77	9	1	3	199	-176	2	4	3	166	-267
-3	3	2	972	1118	-6	6	2	1715	1366	-16	2	3	80	-176	4	4	3	87	249
-1	3	2	4080	4455	-6	6	2	3464	4409	-14	2	3	80	241	6	4	3	87	249
1	3	2	777	1019	-2	6	2	840	914	-12	2	3	78	243	8	4	3	97	57
3	3	2	400	343	0	6	2	328	-329	-10	2	3	65	88	-13	5	3	96	-60
5	3	2	3624	2461	2	6	2	2540	2182	-8	2	3	80	-253	-11	5	3	100	190
7	3	2	999	776	4	6	2	1540	1258	-6	2	3	162	119	-9	5	3	1395	778
9	3	2	163	113	6	6	2	770	666	-4	2	3	178	-108	-7	5	3	574	188
-14	4	2	122	-47	-9	7	2	537	704	-2	2	3	236	277	-5	5	3	1033	332
-12	4	2	887	1137	-7	7	2	2236	2781	0	2	3	23	27	-3	5	3	2227	-389
-10	4	2	3857	3942	-5	7	2	771	794	2	2	3	69	-124	-1	5	3	91	-573
-8	4	2	943	1041	-3	7	2	678	741	4	2	3	85	130	3	5	3	92	619
-6	4	2	258	553	-1	7	2	2583	2782	6	2	3	-37	32	3	5	3	391	500
-4	4	2	5217	3904	1	7	2	411	301	-7	3	3	62	-34	5	5	3	74	-72
-2	4	2	1651	1085	3	7	2	761	805	8	2	3	60	873	7	5	3	90	-150
0	4	2	1380	1295	5	7	2	1985	1489	-13	3	3	83	577	-12	6	3	96	432
2	4	2	3936	3680	-8	8	2	673	717	-9	3	3	2100	-1019	-10	6	3	52	-504
4	4	2	486	616	-6	8	2	318	285	-7	3	3	563	-1244	-8	6	3	138	250

Tabelle 42c Beobachtete und berechnete Strukturalfaktoren

										PAGE 3									
A	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC
-15	1	4	506	582	1	3	4	1145	2137	0	5	4	270	323	-4	2	3	48	60
-13	1	4	442	535	3	3	4	732	674	2	5	4	142	11	-2	2	5	26	-118
-11	1	4	3598	4332	5	3	4	62	81	4	5	4	1462	1043	0	2	5	89	103
-9	1	4	1268	1520	-11	7	4	1594	542	-11	7	4	1941	2596	2	2	5	36	53
-7	1	4	759	1063	-16	4	4	232	602	-7	7	4	639	787	4	2	5	80	-20
-5	1	4	2053	2440	-14	4	4	1723	2382	-7	7	4	435	576	6	2	5	69	19
-3	1	4	300	1017	-12	4	4	602	459	-5	7	4	2240	2345	-17	3	5	39	-1029
-1	1	4	213	325	-10	4	4	2062	1456	-3	7	4	738	742	-15	3	5	95	347
1	1	4	1893	2381	-8	4	4	5891	4672	-1	7	4	316	331	-13	3	5	1954	1310
3	1	4	927	743	-6	4	4	308	322	1	7	4	1705	1297	-11	3	5	496	369
5	1	4	102	91	-4	4	4	780	364	-3	7	4	652	472	-9	3	5	1114	-416
7	1	4	1668	598	-2	4	4	3025	2729	-8	3	4	2938	2567	-7	3	5	3241	-751
-16	2	4	906	1600	0	4	4	745	1462	-6	3	4	317	508	-5	3	5	210	-115
-14	2	4	3280	3713	2	4	4	244	468	-4	3	4	139	-92	-3	3	5	61	891
-12	2	4	423	699	4	4	4	1304	779	-2	3	4	1690	1655	-1	3	5	121	430
-10	2	4	578	557	-5	4	4	452	109	0	3	4	1130	1045	1	3	5	81	-283
-8	2	4	5663	4592	-15	3	4	454	494	-15	1	5	302	49	3	3	5	76	-345
-6	2	4	2966	1461	-13	5	4	409	533	-13	1	5	2083	-1428	3	3	5	71	-48
-4	2	4	657	942	-11	5	4	2604	3203	-11	1	5	472	-948	4	3	5	78	443
-2	2	4	1389	3454	-9	5	4	888	1070	-9	1	5	1258	1231	-14	4	5	88	-171
0	2	4	385	600	-7	5	4	610	838	-7	1	5	3141	1453	-12	4	5	94	155
2	2	4	51	-14	-5	5	4	3106	1195	-5	1	5	52	-240	-10	4	5	95	327
4	2	4	2575	1410	-3	5	4	342	867	-3	1	5	59	-844	-8	4	5	65	-79
6	2	4	1189	260	-1	5	4	294	276	-1	1	5	98	-333	-6	4	5	63	336
8	2	4	143	59	1	5	4	1114	1670	1	1	5	88	327	-4	4	5	66	85
-17	3	4	1713	2657	3	5	4	594	590	3	1	5	88	353	-2	4	5	92	197
-15	3	4	697	660	5	5	4	177	117	5	1	5	99	36	0	4	5	92	145
-13	3	4	97	723	-12	6	4	2154	2833	-18	2	5	31	281	2	4	5	50	87
-11	3	4	3374	3987	-10	6	4	133	353	-16	2	5	51	250	4	4	5	77	-36
-9	3	4	1092	1243	-10	6	4	338	232	-14	2	5	79	71	-13	5	5	104	394
-7	3	4	584	571	-8	6	4	346	293	-12	2	5	60	192	-11	5	5	1162	-1002
-5	3	4	3704	3867	-6	6	4	1927	1253	-10	2	5	94	1234	-10	0	6	328	-1030
-3	3	4	44	973	-4	6	4	1045	880	-9	5	5	94	1234	-6	0	6	546	232
-1	3	4	132	373	-2	6	4	2120	2127	-6	2	5	55	253	-7	5	5	2649	1263

Tabelle 42d Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

PAGE														
M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC
-4	0	6	506	596	-9	3	6	3069	2998	-13	7	6	645	842
-2	0	6	324	276	-7	3	6	363	825	-11	7	6	449	641
0	0	6	294	1280	-5	3	6	72	274	-9	7	6	1852	1896
2	0	6	801	468	-3	3	6	137	1625	-7	7	6	605	596
4	0	6	104	-78	-1	3	6	420	564	-5	7	6	123	238
-19	1	6	449	601	1	3	6	53	89	-3	7	6	466	996
-17	1	6	344	319	3	3	6	788	416	-1	7	6	256	399
-15	1	6	2878	3448	-16	4	6	191	-331	-8	6	6	588	509
-13	1	6	1042	1391	-14	4	6	345	381	-6	8	6	967	894
-11	1	6	464	833	-12	4	6	4355	3713	-19	1	7	1951	1321
-9	1	6	2505	3325	-10	4	6	2320	1522	-17	1	7	322	221
-7	1	6	556	886	-8	4	6	822	389	-15	1	7	1022	-956
-5	1	6	135	307	-6	4	6	1196	1776	-13	1	7	3299	-750
-3	1	6	1683	1851	-4	4	6	102	421	-11	1	7	323	394
-1	1	6	496	608	-2	4	6	159	260	-9	1	7	259	853
1	1	6	81	72	0	4	6	931	1099	-7	1	7	364	125
3	1	6	1171	451	2	4	6	444	417	-5	1	7	291	-428
5	1	6	663	191	-15	5	6	2085	2720	-3	1	7	115	126
-18	2	6	1654	2551	-13	5	6	731	927	-1	1	7	60	-217
-16	2	6	1005	1024	-11	5	6	378	598	1	1	7	115	126
-14	2	6	1985	1247	-9	5	6	595	2655	3	1	7	68	186
-12	2	6	4986	3773	-7	5	6	847	764	18	2	7	76	186
-10	2	6	364	569	-5	5	6	96	298	-16	2	7	308	222
-8	2	6	2351	2822	-3	5	6	737	1528	-14	2	7	84	8
-6	2	6	724	1374	-4	5	6	86	79	-10	2	7	40	132
-4	2	6	75	136	-2	5	6	1159	1240	-8	2	7	68	49
2	2	6	740	561	-12	6	6	2989	2420	-6	2	7	60	-48
4	2	6	307	203	-10	6	6	254	186	-4	2	7	104	99
6	2	6	309	214	-8	6	6	205	105	-2	2	7	56	52
-17	3	6	275	231	-6	6	6	2226	2072	0	2	7	35	-14
-15	3	6	2502	3088	-4	6	6	362	1028	2	2	7	309	-293
-13	3	6	1009	1293	-2	6	6	91	107	-19	3	7	51	119
-11	3	6	519	828	0	6	6	445	325	-17	3	7	1378	-1244

Tabelle 42e Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

PAGE																								
M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC
-14	2	3	2131	1495	-7	5	3	540	944	-17	5	9	766	-700	-10	0	10	403	682	-12	4	10	346	651
-12	2	3	374	-313	-5	5	3	347	367	-15	5	9	2465	132	-8	0	10	188	576	-10	4	10	218	630
-10	2	3	352	1076	-3	5	3	55	59	-13	5	9	338	435	-6	0	10	339	59	-8	4	10	358	305
-8	2	3	470	586	-16	6	8	2652	2931	-11	3	9	181	544	-9	0	10	92	150	-6	4	10	196	-52
-6	2	3	265	532	-14	6	8	1441	1283	-9	3	9	297	133	-21	1	10	679	1373	-17	5	10	1618	1237
-4	2	3	974	932	-12	6	8	361	-44	-7	3	9	39	-418	-9	1	10	223	665	-15	5	10	677	426
-2	2	3	272	193	-10	6	8	1207	621	-5	3	9	77	236	-17	1	10	2194	1416	-13	5	10	104	151
0	2	3	92	-149	-8	6	8	762	325	-3	3	9	38	-5	-13	1	10	701	462	-11	5	10	580	603
-19	3	3	1769	2324	-6	6	8	153	759	-18	4	9	258	370	-13	1	10	94	209	-9	5	10	230	263
-17	3	3	694	1337	-6	6	8	1512	721	-16	4	9	37	66	-11	1	10	1669	436	-7	5	10	107	76
-15	3	3	302	436	-13	7	3	1513	1463	-14	4	9	50	131	-9	1	10	621	320	-14	6	10	2012	1445
-13	3	3	227	2101	-11	7	3	620	549	-12	4	9	99	95	-7	1	10	50	53	-12	6	10	337	228
-11	3	3	597	563	-9	7	3	152	212	-10	4	9	83	-13	-5	1	10	683	203	-10	6	10	77	-361
-9	3	3	72	444	-7	7	3	406	696	-8	4	9	84	126	-3	1	10	360	91	-21	1	11	671	-638
-7	3	3	793	1148	-19	1	9	229	431	-6	4	9	171	69	-20	2	10	2017	877	-19	1	11	2038	728
-5	3	3	561	18	-17	1	9	860	1186	-4	4	9	67	-16	-18	2	10	518	316	-17	1	11	308	889
-3	3	3	61	70	-15	1	9	2738	312	-2	4	9	122	17	-16	2	10	942	922	-15	1	11	314	71
-1	3	3	536	292	-13	1	9	326	-775	-17	5	9	730	1432	-14	2	10	2110	1838	-13	1	11	328	-539
1	3	3	342	129	-11	1	9	199	-502	-15	5	9	1935	518	-12	2	10	516	344	-11	1	11	101	-319
-18	4	3	988	369	-9	1	9	114	296	-13	5	9	308	-600	-10	2	10	181	-197	-9	1	11	99	180
-16	4	3	2624	1716	-7	1	9	67	449	-11	5	9	189	383	-8	2	10	492	241	-7	1	11	181	263
-14	4	3	449	145	-5	1	9	77	67	-9	5	9	109	383	-6	2	10	282	383	-5	1	11	81	32
-12	4	3	547	490	-3	1	9	116	-214	-7	5	9	49	609	-4	2	10	204	329	-20	2	11	107	70
-10	4	3	1687	2175	-1	1	9	89	-129	-5	5	9	9	100	-19	3	10	203	578	-18	2	11	38	48
-8	4	3	518	301	-18	2	9	233	177	-14	6	9	46	331	-17	3	10	1976	1240	-16	2	11	143	52
-6	4	3	120	181	-16	2	9	78	115	-12	6	9	162	128	-15	3	10	671	436	-14	2	11	58	13
-4	4	3	532	253	-14	2	9	33	151	-10	6	9	93	-66	-13	3	10	159	248	-12	2	11	88	45
-2	4	3	340	270	-12	2	9	479	58	-8	6	9	56	101	-11	3	10	812	783	-10	2	11	118	22
0	4	3	187	246	-10	2	9	71	-49	-6	6	9	201	100	-9	3	10	349	286	-8	2	11	31	-5
-17	5	3	720	1076	-8	2	9	80	49	-20	10	10	3546	4016	-7	3	10	98	42	-19	3	11	1929	-354
-15	5	3	317	921	-6	2	9	68	46	-18	0	10	1331	1006	-5	4	10	352	183	-17	3	11	319	-957
-13	5	3	1929	1710	-4	2	9	51	3	-16	0	10	320	-915	-18	4	10	175	918	-15	3	11	92	-38
-11	5	3	712	547	-2	2	9	55	13	-14	0	10	1532	467	-16	4	10	247	-750	-13	3	11	179	931
-9	5	3	142	248	-19	3	9	181	-236	-12	0	10	780	779	-14	4	10	1420	337	-11	3	11	84	1333

Tabelle 43a Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren von $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$

M	E	L	1000	1000	M	E	L	1000	1000	M	E	L	1000	1000	M	E	L	1000	1000	M	E	L	1000	1000		
2	0	0	2175	1000	-4	2	1	00	94	-1	6	1	100	503	3	3	1	100	1070	3	2	3	76	202		
3	0	0	1602	1502	-6	2	1	00	16	-4	1	6	1	42	271	7	3	2	122	441	7	2	3	62	-234	
4	0	0	3320	3712	-7	2	1	65	252	-6	0	2	6470	5060	-6	3	2	3662	3312	-6	3	3	62	-670		
5	0	0	1260	2000	-7	2	1	62	292	-6	0	2	1006	985	-6	4	2	957	412	-6	3	3	726	396		
6	1	1	1810	3100	-2	2	1	64	292	-6	0	2	516	336	-6	4	2	957	412	-6	3	3	726	396		
7	1	1	5100	6100	-2	2	1	141	100	-2	0	2	5200	5100	-2	4	2	1324	3806	-2	3	3	371	670		
8	1	1	401	220	-2	2	1	50	137	-2	0	2	1006	1000	-2	4	2	1324	3806	-2	3	3	371	670		
9	1	0	6000	765	-2	2	1	34	100	-2	0	2	5100	2160	-2	4	2	1324	3806	-2	3	3	371	670		
0	1	0	3615	375	-3	2	1	25	300	-2	0	2	5100	2160	-2	4	2	1324	3806	-2	3	3	371	670		
1	0	0	7017	4015	-3	2	1	70	300	-2	0	2	5100	2160	-2	4	2	1324	3806	-2	3	3	371	670		
2	0	0	700	700	-6	3	1	70	303	-6	3	1	2	305	152	-5	5	2	3402	3775	-7	4	3	90	192	
3	0	0	1003	1000	-6	3	1	70	300	-6	3	1	2	510	451	-5	5	2	1010	960	-5	4	3	81	212	
4	0	0	1003	1000	-6	3	1	70	300	-6	3	1	2	663	917	-5	5	2	760	788	-5	4	3	82	-90	
5	0	0	1003	1000	-6	3	1	70	300	-6	3	1	2	659	910	-5	5	2	3200	4045	-5	4	3	100	-305	
6	1	1	1362	1332	-7	2	1	197	200	-6	3	1	2	1575	1376	-5	5	2	940	992	-5	4	3	55	510	
7	0	0	5116	5200	-2	2	1	300	87	-1	1	2	2	1014	1045	-5	6	2	505	593	-5	4	3	114	-65	
8	0	0	500	520	-6	3	1	311	639	-1	1	2	2	595	6249	-6	6	2	5550	4775	-5	4	3	87	47	
9	0	0	553	399	-6	3	1	55	-232	-4	3	1	2	1124	1100	-6	6	2	693	710	-6	5	3	96	136	
0	0	0	7070	6926	-6	3	1	50	-60	-5	1	2	2	536	530	-4	3	3	37	66	-4	5	3	703	779	
1	0	0	1010	1001	-7	2	1	270	-2070	-7	1	2	2	4232	4200	-6	1	3	392	1076	-6	5	3	93	-661	
2	0	0	1000	1000	-6	3	1	63	240	-6	1	2	2	2733	2319	-6	1	3	416	427	-6	5	3	73	-247	
3	0	0	1062	2000	-4	3	1	10	155	-6	2	2	2	191	-496	-6	1	3	1191	-626	-6	5	3	650	-706	
4	0	0	1000	1000	-4	3	1	20	45	-6	2	2	2	2136	2310	-6	1	3	163	-656	-6	5	3	650	735	
5	0	0	3000	4000	-1	4	1	71	185	-6	2	2	2	7501	9237	-2	1	3	59	596	-6	4	3	3015	3435	
6	0	0	800	705	-3	3	1	19	-400	-1	2	2	2	782	-356	-4	1	3	72	-193	-4	0	4	6570	6520	
7	0	0	3500	2435	-7	4	1	72	287	-7	4	1	2	1849	-1560	-6	1	3	62	201	-6	0	4	1623	1626	
8	0	0	630	700	-7	4	1	72	271	-6	2	2	2	5604	5499	-8	1	3	68	-234	-6	0	4	3403	3541	
9	1	0	60	420	-6	5	1	31	-770	-6	2	2	2	2500	2623	-8	1	3	60	-677	-6	0	4	3301	1740	
0	1	0	247	-670	-6	5	1	71	-605	-7	2	2	2	1149	1214	-7	2	3	59	206	-6	0	4	450	409	
1	0	0	242	-615	-6	5	1	60	715	-7	3	2	2	607	484	-7	2	3	42	281	-6	0	4	2520	2471	
2	0	1	103	17	-6	5	1	312	-705	-7	3	2	2	4222	4566	-5	2	3	71	-75	-6	1	4	491	720	
3	0	1	222	-115	-7	3	1	402	-629	-7	3	2	2	1231	1262	-5	2	3	60	33	-6	1	4	3501	3960	
4	0	1	10	167	-6	5	1	153	315	-7	3	2	2	1020	1062	-5	1	2	3	20	-50	-5	1	4	767	894
5	0	1	1	65	-6	5	1	1	-224	-7	3	2	2	4001	5223	-5	2	3	50	102	-5	1	4	1	1	1

8.5.5. MÖBBAUERUNTERSUCHUNGEN AN $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (84)

Experimentelles

Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ wurde insgesamt dreimal vermessen. Dabei kamen zwei verschieden starke Am-241 Quellen zur Anwendung. Eine starke mit 300 mCi und eine schwächere mit 52 mCi. Beide bestanden aus einer Am-Metallschicht, die auf eine Ta-Folie aufgedampft war. Die Darstellung des Absorbermaterials $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ wird in Kapitel 8.1. beschrieben. Zum Einsatz kam wie bei allen hiesigen Messungen der Kernresonanzabsorption feinverriebene pulverförmige Substanzen. Die Untersuchung dieser Präparate erfolgte zunächst mit Hilfe der Röntgen-Pulvermethode und der optischen Absorptionsspektroskopie von Lösungen in 1M HClO_4 . Eine genauere Röntgenstruktur-Untersuchung an Kristallen der Absorbersubstanz wird in dieser Arbeit beschrieben. Die Daten zu den Mößbauer-Messungen sind in Tabelle 44 zusammengestellt. Die Transmissions-Experimente wurden alle in einem Flüssig-Helium-Kryostaten vorgenommen. Dabei betrug die Temperatur von Quelle und Absorber jedesmal 4.2 K.

Ergebnis

In Abb.59 und Abb.60 sind die linienreichen Mößbauer-Spektren des Chlorokomplexes mit der starken bzw. schwachen Quelle zu sehen. Aus dem nahezu identischen Aussehen der beiden Spektren konnte ein Störeffekt der Quelle ausgeschlossen werden. Die Spektren zeigen zunächst keine Ähnlichkeit mit den in Abb.13-15 gezeigten einfachen Spektren. Es tritt bei der Geschwindigkeit um den Nullpunkt eine relativ scharfe Linie auf, die über einem sehr breit verteiltem Untergrund voller Resonanzlinien steht. Um diesen Peak genauer untersuchen zu können, wurde der Absorber in dem Geschwindigkeitsbereich von +15 bis -15 mm/sec noch einmal gemessen. In Abb.61 ist dieser gespreizte Bereich zu sehen. In diesem Spektrum sieht man deutlich, daß die Null-Linie aus zwei Peaks besteht, die in fast gleichem Abstand links und rechts von jeweils einem Peak flankiert werden und zwar im Abstand von 10 mm/sec. Die Spektren sind im wesentlichen gleich und zeigen, daß die Quellenunterschiede keinen Einfluß auf die Spektralform haben.

Tabelle 44 Daten der Mößbaueruntersuchung an $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$

1. Quelle stark	Am-241 Metall (300 mCi)
Quellentemperatur	4.2 K
2. Quelle schwach	Am-241 Metall (52 mCi)
Quellentemperatur	4.2 K
Absorber	$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$
Absorbertemperatur	4.2 K
Substanzmenge	120 mg
Durchmesser der Absorbermenge	9 mm
	188.9 mg Substanz/cm ²
	66.1 mg Np-237/cm ²
spez. Aktivität	$2.9 \cdot 10^{-5} \text{ Ci}$

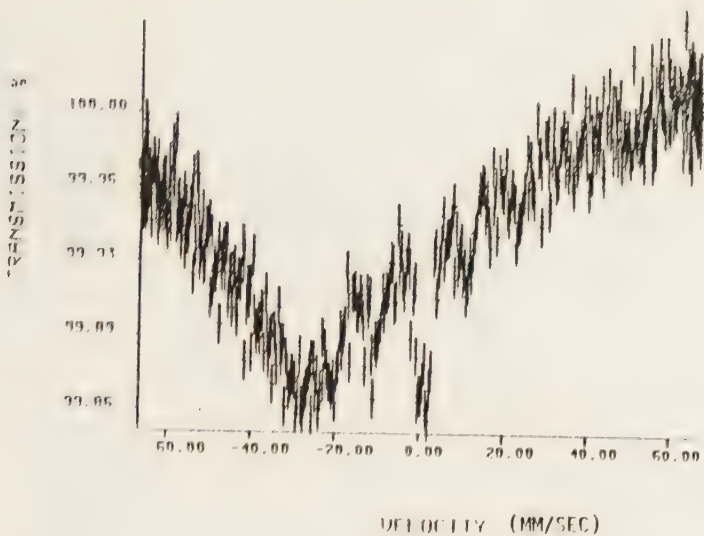


Abb. 59 Mössbauer-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{NpO}_7\text{Cl}_4$ mit der starken Am-241 Quelle bei 4,2 K

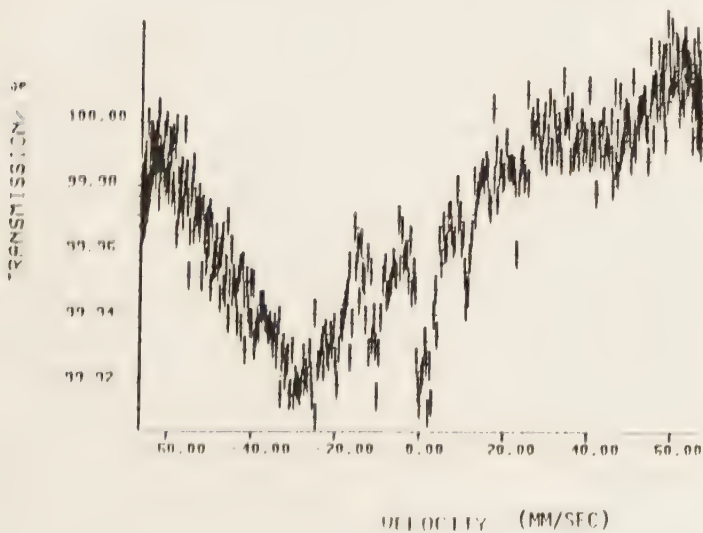


Abb. 60 Mössbauer-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{NpO}_7\text{Cl}_4$ mit der schwachen Am-241 Quelle bei 4,2 K

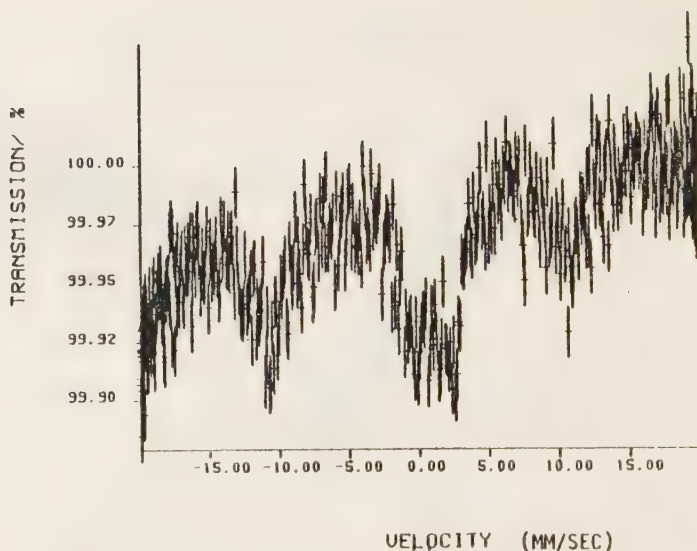


Abb.61 Mößbauer-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ mit der schwachen Am-241 Quelle bei 4.2 K im gespreizten Bereich

Diskussion

Wie weiter unten diskutiert wird, können die Spektren nicht einfach erklärt werden. Deshalb wurde als Isomerieverschiebung der Schwerpunkt des gesamten Spektrums benutzt. Der gefundene Wert von -30 mm/sec weist auf die Neptunylgruppiierung NpO_2^{2+} hin, bei der sich das Np-Ion in der (VI)-wertigen Oxidationsstufe befinden.

Die Spektren sowohl in Abb.59 als auch in Abb. 60 sind schlecht aufgelöst, zeigen aber eindeutige Asymmetrie. Diese Asymmetrie bedeutet, daß eine kombinierte magnetische und Quadrupol-Wechselwirkung vorliegen muß. Der Quadrupolanteil läßt sich etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (siehe Kapitel 5.2.1.) abschätzen.

Die ganze Auflösung der Spektren weist darauf hin, daß der magnetische Anteil nicht aus einer einfachen statischen Wechselwirkung wie sie in Abb.15 gezeigt wurde stammt, sondern, daß hier dynamische magnetische Wechselwirkungen vorliegen müssen. Solche Spektren werden bei sehr tiefen Temperaturen nur im paramagnetischen Zustand gemessen.

Daraus ergibt sich, daß die Verbindung $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_6$ paramagnetisch ist. Eine Untersuchung der Suszeptibilität konnte noch nicht durchgeführt werden. In den beiden anderen Fällen (Diamagnetismus bzw. magnetische Ordnung mit Ferro- oder Antiferromagnetismus) würde ein Spektrum mit scharfen Linien vorliegen.

In den bisher vermessenen VI-wertigen Neptunylverbindungen (32)(34)(56) ist es nicht ungewöhnlich, daß derartige dynamische magnetische Wechselwirkungen auftreten, die zu den sogenannten paramagnetischen Relaxationspektren führen. Bei derartigen Verbindungen ist meist einer von zwei Grenzfällen realisiert:

- a) Die Spinfluktuationszeit (Relaxationszeit) ist sehr kurz gegen die Wechsellspinzeit (reziproke Larmorfrequenz für ein Feld von 300 T) von $5 \cdot 10^{-10}$ sec. Dieser Fall tritt bei der Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf. Hier verschwindet die magnetische Aufspaltung.
- b) Die Relaxationszeit ist lang gegen $5 \cdot 10^{-10}$ sec. In diesem Fall wird ein statisch magnetisches Spektrum beobachtet (siehe Abb.15). Ein Beispiel hierfür bieten die Substanzen $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ und $\text{K}_3\text{NpO}_2\text{F}_8$ (56).

Die exakte Form des Mößbauer-Spektrums von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_6$ läßt sich anhand eines einfachen Relaxationsspektrums nicht mehr deuten. Vor allem die intensive Dopplelinie (diese wird bei dem gespreizten Spektrum in Abb.61 gut sichtbar) läßt sich so nicht erklären.

Am ehesten kann die Spektralform durch eine Überlagerung zweier Spektren eventuell mit unterschiedlicher Relaxationszeit reproduziert werden. Dies ließe sich mit einem geringen Anteil von Np-Ionen in einem anderen Bindungszustand erklären. Die nötige Menge an zusätzlichen Np-Ionen ist sehr gering, sodaß es möglich ist, daß sie der optischen Analyse entkommen sind. Eine genauere Aussage verlangt eine detaillierte Analyse des Spektrums, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

9. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in Tabelle 45 zusammengestellten Verbindungen konnten in der vorliegenden Arbeit dargestellt und sowohl mit chemischen als auch mit physikalischen Methoden (Tabelle 46) untersucht werden.

Eine Übersicht über Darstellungswege, Oxidationsstufen und Vergleich der Verbindungen untereinander zeigt Tabelle 47.

Die am gründlichsten untersuchte Verbindung ist der Neptunylchlorokomplex $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, von dem bisher lediglich nicht indizierte Röntgenpulverdaten existiert haben (1). Die vollständige Strukturbestimmung bestätigte die Vermutung, daß die $(\text{NpO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ -Gruppierung ähnlich wie bei der analogen Uranverbindung (5) oktaedrisch vorliegt. Allerdings ist der Oktaeder des Neptunylchlorokomplexes durch die unterschiedlichen Np-Cl Bindungen im Gegensatz zum Urankomplex verzerrt. Unterschiede in der Raumgruppe (Np: C 2/c, U: C 2/m) wurden bei den Untersuchungen ebenso deutlich wie Abweichungen in der Größe der Elementarzelle. Die Berechnungen ergaben beim Np-Komplex die zweifache c-Achse und damit das doppelte Elementarzellenvolumen der $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ -Zelle. Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ bestätigten diese Ergebnisse.

Die abnehmenden Bindungslängen An-O ($\text{An}=\text{U}^{6+}$, Np^{6+} , Pu^{6+}) bei fast gleichbleibenden Ionenradius der Actiniden(VI)-Ionen

Bindung	Radius _{An⁶⁺} (Å)
U-O	1.81
Np-O	1.66
Pu-O	1.60

weisen auf zunehmend kovalenten Charakter dieser Bindung hin.

Die Mößbauermessungen der Neptunylverbindungen ergaben Spektren, aus denen sich eindeutig der paramagnetische Charakter von $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ ableiten läßt. Zur Überprüfung der VI-wertigen Oxidationsstufe nicht nur des Komplexes, sondern auch der Ausgangsverbindung $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist diese Methode zuverlässiger und genauer als die routinemäßigen Kontrollen mit optischer Absorptionsspektroskopie und Röntgenuntersuchungen. Aufgrund der Tatsache, daß die Isomerieverschiebungen des Neptuniums mit die größten sind, die in der Literatur

Tabelle 45 Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen

VERBINDUNG	FARBE	DARSTELLUNGSCHEMA a) Kristallzüchtung aus wässr. Lösung b) Feinkristallisation
<u>ACTINYL(VI)-HYDROXID-HYDRATE</u> NaO ₃ · 2H ₂ O Produkt I PuO ₃ · 2H ₂ O Produkt II	dunkelbraun schwarzbraun dunkelbraun	$\text{Nb}(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 / 30^\circ\text{C}, 11\text{h}$ $\text{Nb}(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 / 30^\circ\text{C}, 20\text{h}$ $\text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 / 100^\circ\text{C}, 10-12\text{h}$
<u>ALKALJAMERICYL(V)-CARBONATOKOMPLEXE</u> NH ₄ AmO ₂ CO ₃ (NH ₄) ₃ AmO ₂ (CO ₃) ₃ RbAmO ₂ CO ₃ CsAmO ₂ CO ₃	grauweiß dunkelbraun grau Braun grau Braun	$\text{Am}(\text{OH})_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{HNO}_3 / \text{AgNO}_3 / 90^\circ\text{C}, 30' + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ (fest)}$ $\text{Am}(\text{OH})_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{HNO}_3 / \text{AgNO}_3 / 100^\circ\text{C}, 30' + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ (Überschuß)}$ $\text{Am}(\text{OH})_3 + 3\text{b}_2\text{CO}_3 + \text{O}_3 / 90^\circ\text{C}, 2\text{h}$ $\text{Am}(\text{OH})_3 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{O}_3 / 85^\circ\text{C}, 2\text{h}$
<u>ALKALINEPTUNYL(V), (VI)-CARBONATOKOMPLEXE</u> NH ₄ NpO ₂ CO ₃ RbNpO ₂ CO ₃ CsNpO ₂ CO ₃ (NH ₄) ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₃	hellgrün blaugrün dunkelgrün dunkelgrün	$\text{Np(V)} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Np(V)} + \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Np(V)} + \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Np(VI)} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
<u>ALKALITETRACHLORODIOXO-ACTINATE(VI)</u> Rb ₂ NdO ₂ Cl ₆ Rb ₂ PuO ₂ Cl ₆ Rb ₂ AmO ₂ Cl ₆ Cs ₂ NdO ₂ Cl ₆ Cs ₂ PuO ₂ Cl ₆ Cs ₂ AmO ₂ Cl ₆	grün gelb gelbgrün karminrot hellgelb tiefgelb karminrot	$\text{NdO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl} + \text{HCl}$ $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl} + \text{HCl}$ $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3 + \text{RbCl} + \text{HCl}$ $\text{NdO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CsCl} + \text{HCl}$ $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CsCl} + \text{HCl}$ $\text{CsAmO}_2\text{CO}_3 + \text{CsCl} + \text{HCl}$

Tabelle 46 Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen mit den Untersuchungsmethoden

VERBINDUNG		FARBE	UNTERSUCHUNGSMETHODEN						
			Chemisch	Physikalisch				Mössbauer	
				Spektroskopie	Röntgen	AED			
						Drehkristall	Pulver		
			Wassergeh. bestimmung Analyse	IR	Kristall 800-400nm	Lösung 830-400nm			
<u>ACTINYL(VI)-HYDROXID-HYDRATE</u>									
$\text{NpO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$									
Produkt I									
Produkt II									
$\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$									
<u>ALKALINERICYL(V)-CARBONATOKOMPLEXE</u>									
$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$									
$(\text{NH}_4)_2\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$									
$\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$									
$\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$									
<u>ALKALINEPTUNYL(V), (VI)-CARBONATOKOMPLEXE</u>									
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$									
$\text{RbNpO}_2\text{CO}_3$									
$\text{CsNpO}_2\text{CO}_3$									
$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$									
<u>ALKALITETRACHLORODIOXO-ACTINATE(VI)</u>									
$\text{Rb}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$									
$\text{Rb}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$									
$\text{Rb}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$									
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$									
$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$									
$\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$									

Tabelle 47 Darstellungsschema

OXIDATIONSZUSTAND	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM
III			4mCl_3
IV	NpO_2	PuO_2	
V	MmPO_2CO_3 $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	MmPO_2CO_3 $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	MmPO_2CO_3 $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$
VI	$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_6$ $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_6$ $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	$\text{M}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_6$ $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$

zu finden sind, können eindeutige Zuordnungen zu Oxidationsstufen gemacht werden. Abb. 62 veranschaulicht die Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe.

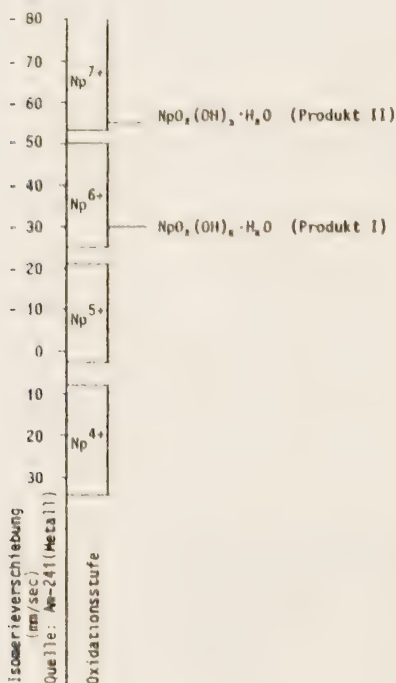


Abb. 62 Diagramm der Isomerieverschiebungen verschiedenwertiger Np-Ionen

Auf diese Weise konnte Np(VII) in der Ausgangsverbindung $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden.

Aus dem Darstellungsschema (Tabelle 47) geht hervor, daß die Americylchlorokomplexe nicht über ein " $\text{AmO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " präpariert werden konnten, sondern als Zwischenstufe die Am(V)-Carbonatokomplexe verwendet werden mußten. Um diese Verbindungsklasse des Americiums eindeutig identifizieren zu können, wurden Literaturdaten herangezogen und Analogverbindungen des Neptuniums dargestellt. So ergaben NH_4^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Am(V)-Carbonatokomplexe miteinander vergleichbare Reihen.

Die wichtigste Ausgangsverbindung für die Darstellung der Neptunyl- und Plutonylverbindungen stellt das Oxidhydrat $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Np}^{6+}$, Pu^{6+}) dar. Ein entscheidender Vorteil dieser mit Ozonoxidation hergestellten Substanzen ist die Abwesenheit von Fremdionen. Während aber die sechswertige Oxidationsstufe beim Np und Pu relativ stabil ist, ergeben sich bei der Darstellung von Am(VI)-Verbindungen erhebliche präparative Probleme. Aufgrund seiner Instabilität stellt Am(VI) ein starkes Oxidationsmittel dar. So gelang zwar die Darstellung der Cs- und Rb-Americylkomplexe, die starke Strahlung und die rasche Autoreduktion des Am(VI) ließen eine Kristalldarstellung und somit eine genauere Strukturuntersuchung nicht zu. Die Charakterisierung konnte daher ausschließlich mit optischen Absorptionsspektren und Röntgenpulveruntersuchungen durchgeführt werden.

Ein Farbvergleich aller dargestellten Alkylactinylchlorokomplexe (Tabelle 45) zeigt eine Farbvertiefung vom Np zum Am von gelb nach tiefrot.

Die noch nicht näher untersuchten Am(V)-Carbonate von Rb und Cs konnten aufgrund von Spektren und Röntgenaufnahmen genauer charakterisiert werden.

Als Vergleichsubstanzen wurden die entsprechenden Np(V)-Carbonate synthetisiert, die bis jetzt noch nicht bekannt waren.

Die Oxidation von Am(III) zu Am(V) bzw. Am(VI) bedurfte systematischer Versuche um die richtige Wahl zwischen Oxidationsmittel und Temperatur treffen zu können. Durch die verglichen mit Pu-239 relativ energiereiche γ Strahlung des Am-241 treten in Lösung Radiolyse-Effekte auf, die zur raschen Autoreduktion des Am(VI) führen. Da außerdem die Stabilität der (VI)-wertigen Oxidationsstufe mit zunehmender Kernladungszahl sinkt, bleibt der sechswertige Zustand des Am-241 sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur wenige Stunden erhalten.

Die geringe Stabilität machten eine Kristallzüchtung und Strukturuntersuchung der Am-Salze unmöglich.

Schließlich gelang die Darstellung der bisher nicht bekannten Rb-Komplexe $\text{Rb}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_6$, $\text{Rb}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_6$ und $\text{Rb}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_6$. Aus Röntgenpulveraufnahmen und Vergleich mit der untersuchten Verbindung $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_6$ wurden die Gitterkonstanten mit dem Programm PULVER errechnet. Im Vergleich zu den Cs-Verbindungen ergibt sich bei den Rb-Komplexen eine

Halbierung der c-Achse. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionenradien von Cs^+ (1.67Å) und Rb^+ (1.47Å), so scheint durch das größere Cs^+ -Ion eine Aufweitung des Gitters in der (001) Richtung stattzufinden.

10. LITERATURE REFERENCES

- (1) K.W.Bagnall, J.B.Laidler
Neptunium Chloro-complexes
J.Chem.Soc., (A) 1 (1966) 516/20
- (2) E.Staritzky, J.Singer
Optical and X-ray Data on a Group of Isostructural Uranium and Plutonium Compounds
Acta Cryst., 5 (1952) 536/40
- (3) K.W.Bagnall, J.B.Laidler, M.A.A.Stewart
Americium Chloro-complexes
J.Chem.Soc. (A) (1968) 133
- (4) K.W.Bagnall, J.B.Laidler, M.A.A.Stewart
Americyl(V)- and Americyl(VI)-Chlorocomplexes
Chem.Comm. (1967) 24
- (5) D.Hall, A.J.Rae, I.N.Waters
The Crystal Structure of Dicaesium Tetrachlorodioxouranium
Acta Cryst. (1966) 20, 160/62
- (6) Ellert, Isapkin, Mikhailov
Preparation of Caesium-Uranyl-Chloride
Russ.J.Inorg.Chem., 10, 7 (1965) 858/62
- (7) J.C.Hindman, L.B.Magnusson, L.J.LaChapelle
The Oxidation States of Neptunium in Aqueous Solution
J.Am.Chem.Soc., 71 (1949) 687/93
- (8) R.Sjöblom, J.C.Hindman
Spectrophotometry of Neptunium in Perchloric Acid Solutions
J.Am.Chem.Soc., 73 (1951) 1744/51
- (9) P.G.Hagan, J.M.Cleveland
The Absorption Spectra of Neptunium Ions in Perchloric Acid Solution
J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.28 (1966) 2905/09

- (10) W.Ochsenfeld, H.Schmieder
Spektralphotometrische Bestimmung der Wertigkeiten des
Plutoniums in salpetersauren Lösungen
KFK 610 (1967)

- (11) F.Weigel
Präparative und röntgenographische Untersuchungen an stark
radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, München 1965

- (12) F.L.Moore, J.E.Hudgens
Separation and Determination of Plutonium by Liquid-Liquid-
Extraction
Anal.Chem., 29 (1957) 1767/70

- (13) F.Weigel, persönliche Mitteilung 1980

- (14) D.Lawaldt
Ein Beitrag zur Chemie von Americium(V) und (VI)
Diplomarbeit, München 1981

- (15) H.Krischner
Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse
Vieweg Verlag Braunschweig (1974)

- (16) E.Wait
A Technique for mounting very small single Crystals for
X-ray Investigations
A.E.R.E. C/R 1809, Harwell (1955)

- (17) CAD4 Operation-Manual
Enraf Nonius Delft (1977)

- (18) E.R.Wölfel
Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse
Vieweg Verlag Braunschweig (1975)

- (19) International Tables for X-Ray Crystallography
Vol. I-IV
The Kynoch Press, Birmingham (1952-1973)

- (20) M.J.Rueger
Kristallographie
Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1977)

- (21) W.Kleber
Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik, Berlin (1977)

- (22) Arbeitskreis Prof.A.Weiss
Institut für Anorganische Chemie, Universität München
Programm PULVER

- (23) G.Sheldrick
SHELX76-Instructions (1976)

- (24) C.K.Johnson
ORTEP II - A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Programm For
Crystal Structure Illustrations
ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976)

- (25) C.Kalus
HKL-Statistik (1980)

- (26) Arbeitskreis Prof.Jagodzinski
Institut für Kristallographie, Universität München
Programm PDPRSX

- (27) R.L.MöBbauer
Science 137 (1958) 731

- (28) R.L.MöBbauer
Naturwissenschaften 282 (1963)

- (29) P.Gütlich
Physikalische Methoden in der Chemie: MöBbauer-Spektroskopie
Chemie in unserer Zeit 4 (1970) 133

- (30) E.Fluck, W.Kerler, W.Neuwirth
Angew.Chem. 75 (1963) 461

- (31) L.Kalvius, G.M.Kalvius, W.Potzel
Computersimulation (1981)

- (32) G.M.Kalvius, F.E.Wagner, W.Potzel
Methodology of "Less Used" Mössbauer Isotopes
Mössbauer Isotopes and Techniques

- (33) L.Asch, W.Potzel, G.M.Kalvius et al.
Line Shape Analysis of the 60 keV Mössbauer Resonance
in ^{237}Np : Interference Effects
Hyperfine Interactions 5 (1978) 457/68

- (34) B.D.Dunlap, G.M.Kalvius
Hyperfine Studies in the Actinide Series Using Mössbauer
Resonance and Angular Correlation Techniques
Materials Science Series, The Actinide Electronic Structure
and related Properties, Vol. 1

- (35) B.D.Dunlap, G.M.Kalvius
Systematics of hyperfine interactions in actinyl compounds
Journal de Physique, C4 Nr. 4, 40 (1979) c4-192

- (36) W.Potzel, L.Asch, G.M.Kalvius et al.
Debye-Waller factor of Am-metal
Inst.Phys.Conf.Ser. No.37 (1978)

- (37) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Band 4 Transurane, Verbindungen
Verlag Chemie, Weinheim (1972)

- (38) H.R.Hoekstra, S.Siegel
Recent Developments in the Chemistry of the U-O System
Proc. of the Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy
Vol. 7 (1955)

- (39) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Ergänzungsband, Teil C2
Springer Verlag (1978)

- (40) J.J.Katz, D.M.Gruen
Higher Oxides of the Actinide Elements
J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) 2106

- (41) K.W.Bagnall, J.B.Laidler
Neptunium and Plutonium Trioxide Hydrates
J.Chem.Soc., London (1964) 2693/96

- (42) C.Keller
Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie; Weinheim (1971)

- (43) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Transurane, Chemie in Lösung
Band 20, Teil D1, Verlag Chemie

- (44) F.D.Wittmann
Untersuchungen im System Am-Si, Americiummonosilicid
Diplomarbeit, München (1976)

- (45) G.T.Seaborg, J.J.Katz, W.M.Manning
The Transuranium Elements
National Nuclear Energy Series Div. IV, 14B, 466/78
McGraw Hill, New-York (1949)

- (46) O.J.Wick
Solution Chemistry of Plutonium
Plutonium Handbook, Vol.1, Chapter 13, 403
Gordon and Breach, Science Publ. (1967)

- (47) J.M.Cleveland
The Chemistry of Plutonium
Gordon and Breach, New-York (1970)

- (48) K.A.Kraus
Proc. of the 1st Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy
7 (1956) 245, Geneva

- (49) T.Lehmann
Ober Phosphate von Plutonium(VI)
Diplomarbeit, München 1977

- (50) A.Brunstad
Ind.Eng.Chem. 51 (1959) 38

- (51) R.Marquart
Ober Carbonate und Oxide (V)- und (VI)-wertiger Actiniden
Dissertation, München 1981

- (52) A.M.Deane
The Infrared Spectra and Structures of some hydrated Uranium
Trioxides and Ammonium Diuranates
J.Inorg.Nucl.Chem. Vol.21 (1961) 238/252
Pergamon Press

- (53) J.M.Cleveland
Identification of the Plutonyl(VI)-Compound precipitated
from Ammonium Hydroxide and Pyridine Solutions
Inorg.Nucl.Chem.Letters Vol.6 (1970) 535/540
Pergamon Press

- (54) H.R.Hoekstra, S.Siegel
The Uranium-Trioxide-Water System
J.Inorg.Nucl.Chem. Vol.35 (1973) 761/771

- (55) P.C.Debets, B.O.Loopstra
On the Uranates of Ammonium
J.Inorg.Nucl.Chem. Vol.25 (1963) 945/953

- (56) B.D.Dunlap, G.M.Kalvius
Systematics of hyperfine interactions in actinyl Compounds
Journal de Physique, Colloque C4, suppl. au n°4, Tome 40,
avril (1979), page C4-192

- (57) W.W.Schulz
Chemistry of Americium
TID-26 971 (1976)

- (58) R.A.Penneman, L.B.Asprey
A Review of Americium and Curium Chemistry
Proc. of the Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy
Vol. 7 (1955) 355/362

- (59) R.A.Penneman, T.K.Keenan
The Radiochemistry of Americium and Curium
NAS-NS 3006 (1960)

- (60) J.S.Coleman, T.K.Keenan, L.H.Jones et al.
Preparation and Properties of Americium(VI) in Aqueous
Carbonate Solution
Inorg.Chem., 2 (1962) 58

- (61) R.A.Penneman, J.S.Coleman, T.K.Keenan
Alkaline Oxidation of Americium; Preparation and Reactions
of Am(VI)-Hydroxide
J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.17 (1961) 138/45

- (62) L.B.Asprey, S.E.Stephanou, R.A.Penneman
Hexavalent Americium
J.Am.Chem.Soc., 73 (1951) 5715; AECU-927

- (63) D.Cohen
Americium(VI) in Basic Solution
Inorg.Nucl.Chem.Letters, Vol.8 (1972) 533/535

- (64) L.R.Morss
Kap. XVII in: G.T.Seaborg, J.J.Katz
The Chemistry of the Actinide Elements
Chapman and Hall (in Druck)

- (65) S.E.Stephanou, J.P.Nigon, R.A.Penneman
J.Chem.Phys., 21 (1953) 42

- (66) W.W.T.Crane
UCRL-1220 (1951)

- (67) J.S.Coleman
The Kinetics of Disproportionation of Am(V)
Inorg.Chem., 2 (1963) 53

- (68) J.D.Navratil
Actinide Separations
ACS-Symposium Series 117

- (69) L.B.Werner, J.Perlman
The Pentavalent State of Americium
J.Amer.Soc., 73 (1950) 495; AECD-2898

- (70) L.B.Asprey, S.E.Stephanou
The Auto-reduction of Am(VI) and Am(V) in dilute Acid
AECU-924 (1950)

- (71) A.A.Zaitsev, V.N.Kosyakov, A.G.Rykov et al.
Radiolytic Reduction of Am(VI) and Am(V)
Sov.At.Energy, 7 (1960) 562

- (72) L.E.Drabkina
Preparation of Some Carbonate Compounds of Hexavalent
Plutonium and the Study of their Properties
J.Inorg.Chem., Vol.3, No.5 (1958) 63/5

- (73) D.S.Gorbenko-Germanov, V.C.Klimov
Kalium-Dioxotricarbonato-Neptunate(VI)
Russ.J.Inorg.Chem., Vol.3, No.3 (1966) 280/82

- (74) D.S.Gorbenko-Germanov, R.A.Zenkova
K- and Cs-Dioxotricarbonatoneptunate(V)
Russ.J.Inorg.Chem., Vol.11, No.3 (1966) 282/87

- (75) J.P.Nigon, R.A.Penneman, E.Staritzky
Alkali Carbonates of Np(V), Pu(V) and Am(V)
J.Phys.Chem., 58 (1954) 403/04

- (76) F.H.Ellinger, W.H.Zachariasen
The Crystal Structure of KPuO_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ and $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$
J.Phys.Chem., 58 (1954) 405/08
- (77) G.N.Yakovlev, D.S.Gorbenko-Germanov
Proc. of the Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy
Vol.7 (1955) 306/08
Coprecipitation of Am(V) with Double Carbonates of U(VI) or Pu(VI) with Potassium
- (78) T.K.Keenan, F.H.Kruse
Kalium-Double Carbonates of Pentavalent Neptunium, Plutonium and Americium
- (79) K.W.Bagnall
Privatmitteilung an F.Weigel (1981)
- (80) K.T.Wilke
Kristallzüchtung
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973)
- (81) J.Kooi, E.Weisskopf, D.M.Gruen
Solubilities of Cs_2UCl_6 , $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ and Cs_2PuCl_6 in HCl
J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.13 (1960) 310/12
- (82) D.Brown
Halides of the Lanthanides and Actinides
Wiley Interscience Publication, London (1968)
- (83) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
Uran, Vol.C9 (1979)
- (84) G.D.Werner, F.Weigel, G.M.Kalvius, W.Potzel, L.Kalvius
Mössbaueruntersuchungen an $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$
Publikation in Vorbereitung

L E B E N S L A U F

Gerl-Dieter Werner
Weidenstraße 3
8011 Baldham
Tel. 08106/4745

26.4.1950

geboren in Hürben, Kreis Heidenheim
Eltern: Georg Werner
Gerda Werner, geb. Hahnel

Schule:

1957 - 1959	Friedrich-Voith-Volksschule, Heidenheim
1959 - 1961	Knaben-Volksschule, Neu-Ulm
1961 - 1963	Schubart-Gymnasium, Ulm
1963 - 1971	Maria-Theresia-Gymnasium, München
19.6.1971	Abitur

Studium:

WS 1971/72 - SS 1977	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
28.2.1975	Diplom-Vorprüfung
25.5.1977	Diplom-Hauptprüfung
1977 - 1978	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel zum Thema: "Röntgenuntersuchungen an Neptuniumverbindungen"
1978 - 1981	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel in der Radiochemischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München zum Thema: "Darstellung und Untersuchung von Actiniden (V)- und (VI)-Verbindungen"
1.8.1978 - 30.6.1981	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie
ab 17.3.1981	stellvertretender Strahlenschutzbeauftragter am Institut für Anorganische Chemie

